



Superhydrophobie Active

Raphaële Thévenin

► To cite this version:

Raphaële Thévenin. Superhydrophobie Active. Physique [physics]. Ecole polytechnique, 2014. Français. NNT: . pastel-01074498

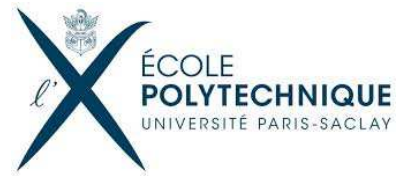
HAL Id: pastel-01074498

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-01074498>

Submitted on 22 Oct 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Physique

Présentée par

Raphaële Thévenin

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Superhydrophobie Active

Soutenue le 2 octobre 2014 devant le jury composé de :

M. Christophe Clanet	Directeur de thèse
M. Jean-Marc Di Meglio	Examineur
M. Bruno Mortaigne	Invité
M. David Quéré	Directeur de thèse
M. Arnaud Saint-Jalmes	Rapporteur
M. Vincent Senez	Rapporteur
M. Thomas Speck	Examineur

Merci !

(Discours prononcé au pot de thèse)

"Qui l'eu cru ? Que je fasse un jour une thèse ! Celle qui disait haut et fort, avec toute son assurance qu'elle ne ferait *jamais* de recherche. Comme quoi, ne jamais dire jamais, surtout quand il s'agit de choses qu'on ne connaît pas. Il faut garder cette curiosité et cette faim de découvrir, de nouveaux phénomènes certes, mais aussi de nouveaux domaines, de nouvelles façons de penser. Et pour moi la thèse a été une étape importante de cette prise de conscience. Sans parler de l'euphorie de voir une bille faire une bulle, j'ai découvert ce qu'était vraiment la recherche et les multitudes de belles choses, fondamentales ou appliquées, qui peuvent en naître ; mais j'ai aussi découvert qu'elle a le pouvoir de faire rêver. J'ai pu être le témoin de cela en particulier à la fête de la science et au Palais de la Découverte : avoir en face de soi des yeux écarquillés, chez les petits comme chez les grands, observant de nouveaux phénomènes dont ils aimeraient bien percer le mystère, cela n'a pas de prix. J'ai compris qu'il n'était pas interdit de rêver, même en tant que scientifique, et qu'on avait en plus tout à y gagner si on arrivait à faire de ce rêve une belle réalité. Cette leçon de vie (car oui je pense que la thèse, outre une expérience professionnelle, est une véritable école de vie), je la dois à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer pendant ces trois dernières années (et demie avec le stage de master).

Je la dois d'abord à David, et son don de positiver même les situations les plus indépêtrables (et il y en a pendant une thèse). Une autre de tes plus belles leçons a été celle de comment raconter une histoire à partir de résultats scientifiques, à travers tes coachings précieux pour les conférences (et la soutenance). Elle me servira, j'en suis persuadée, tout au long de ma vie. Je crois aussi que nos échanges pendant ces trois années et demie m'ont confortée dans mon apprentissage de l'auto-dérision (et de la réaction au quart de tour), en particulier le dernier mois avant la soutenance. Christophe, tu m'as apporté un apprentissage complémentaire. Ton franc-parler, ton côté fonceur et ta réactivité m'ont beaucoup apporté lors des groupes meetings et pour des explications de modèles de dernière minute. Tu as aussi un don pour raconter les histoires, celle du lémurien à la thèse de Caro en est un bon exemple. Je me rappelle également du café que tu m'avais proposé lors de mon oral de méca flu, exemple parfait de ton agréable spontanéité. Bref, tous les deux vous formez un binôme sensationnel, j'ai eu énormément de chance de vous avoir comme directeurs de thèse.

J'en viens aux membres de l'équipe. Dan, je te remercie de m'avoir supportée pendant trois ans et demi au jour le jour, tu mérites une médaille! Ta voix qui porte (c'est ton côté espagnol) et nos discussions sur la vie et le surf vont me manquer. En parlant de surf, Caro, je me rappellerai toujours des bons moments de la DFD à San Diego où je t'ai vraiment découverte, toi et ta vitalité, toujours partante, au point de casser la planche de surf du loueur! Merci, on a bien rigolé. Anaïs, merci d'avoir été ma binôme de délires et craquages à la soute, mais aussi du petit modèle trouvé en Corse, vue sur la mer turquoise. Ce sont des supers souvenirs. La Corse, c'est aussi là que j'ai vraiment appris à connaître Éline, son énergie et ses blagues, et surtout que plus elle est fatiguée, plus elle déborde d'énergie. Il va falloir que tu m'expliques, je n'ai toujours pas compris. Philippe, je te remercie de m'avoir fait réaliser qu'être cultivé en littérature classique et en foot n'est pas incompatible. Hélène, ton rire reconnaissable, ta bienveillance et nos retours suicidaires en Vélip' vont me manquer. Pierre-Brice, Guillaume et Pascal, je vous remercie d'avoir tenté de me faire prendre conscience de mon bilan carbone, et de m'avoir appris que non, les tomates et les courgettes ne sont pas de saison en hiver. Merci aussi de m'avoir initiée au club cuisine. Evan, je te remercie pour ta gentillesse et tes nombreux conseils, et surtout pour tes talents de copilote. Tim, je suis désolée, mais tu n'auras pas réussi à ce que je te rende tes sous que je ne te dois pas. Manu, merci de nous rappeler que le froid n'existe pas. Thank you Cunjing, for letting me use part of your setup at the very last minute before my defense. Un petit nouveau thésard dans l'équipe mais qui en réalité est là depuis janvier, Martin : plus qu'un simple stagiaire, tu as été un véritable binôme. Je te remercie d'avoir été si motivé, et surtout attentionné, ce qui t'a d'ailleurs valu un "mais quel fayot celui-là" de la part de David. En tout cas, ce fut très précieux pour moi pendant cette fin de thèse, donc merci! À ce propos, je remercie aussi Camille pour nos échanges et sa disponibilité, aussi pendant le stage de Martin, et pour cette chouette soirée en bas de la rue Mouffetard. Pour finir avec les Quérettes et les Clanettes, je remercie les anciens, Baptiste, Adrien, Keyvan, Alex et Jacopo pour leur énergie et leur petit côté artiste et les stagiaires qui ont pu passer par là et qui ont su s'adapter aux conditions particulières de l'équipe : Héloïse, Aurélie, Sean, Hadrien, Maxime, .

Mais cette équipe fait partie d'un plus grand laboratoire, le PMMH, que je remercie de m'avoir si bien adoptée. J'ai adoré organiser les séminaires café avec vous tous, et ça peut vous paraître aberrant mais ça va me manquer. Petite mention spéciale pour Fred, Amina et Claudette, nos mamans adoptives, Eduardo de s'être démené pour ma bourse de thèse, Etienne G. pour nos échanges sur la vulgarisation scientifique entre autres, Eric pour nos interactions sur bactéries vs. plots, et Olivia qui a été un peu comme une marraine. Je remercie aussi l'atelier (Alain, Olivier, Guillaume, Tahar) pour les "Salut Bichounette" et "Salut Rapha" à travers la cour, qui vont me manquer. Merci Xavier de t'être plié en quatre pour un angle de 16.5° . J'ai aussi passé un bon moment à encadrer les TPs de mécanique des fluides de l'ESPCI avec José, Marc, Mathilde, Nicolas et Matteo. Ma thèse n'aurait pas été la même sans le laboratoire MMN qui m'a toujours chaleureusement ac-

cueillie, et en particulier Fabrice. Je te remercie pour les délires en salle blanche et PDMS, avec Clémence. Mathilde, merci pour tes conseils d'avant thèse et nos échanges pendant. Caro, merci pour nos pauses "clopes" qui ont d'ailleurs choqué Mathilde : "Mais Raphaële, tu fumes??" (NB : la réponse est non).

Patrick (Keller), ça a été un immense plaisir de travailler avec toi et de papoter de tout et de rien de temps en temps ! Je remercie aussi le groupe d'élèves PSC de l'École Polytechnique pour avoir initié cette collaboration, et pour avoir manipulé avec enthousiasme, et Zi-Liang Wu pour avoir fabriqué un certain nombre de surfaces ECL.

Je remercie également Daniel Asselineau de nous avoir gentiment prêté quelques unes de ses petites créatures à huit pattes pour pouvoir les filmer à la caméra rapide.

Comme je l'ai mentionné au début, le Palais de la Découverte a été une expérience importante pendant ma thèse. Je remercie toute l'équipe de m'avoir fait découvrir le langage de la vulgarisation scientifique et l'art de la pédagogie : les permanents, Kamil, Hassan, pour m'avoir formée, Atossa, Sigrid, Manu, Jacques, Julien et Alain pour leur accueil chaleureux, et les différents vacataires et moniteurs que j'ai pu côtoyer, Stéphanie, Marilyne, Rachel, Alice, Romain, Anne-Laure, Alexis, Pierre, Thomas, Kevin etc.

Je remercie la Direction Générale de l'Armement de m'avoir permis de faire cette thèse en la finançant, et en particulier Eric Lafontaine et Bruno Mortaigne qui ont montré leur enthousiasme devant un sujet légèrement différent de ceux dont ils ont l'habitude.

I thank the jury for having accepted to be part of this special moment. I appreciated and enjoyed the questions being more of a scientific discussion to take things further.

And last but not least, je remercie les amis pour leur curiosité envers ma thèse, et d'être venus même de Lyon ou des États-Unis pour ma soutenance. Ça me fait chaud au cœur. Je remercie ma belle-famille pour avoir fait preuve de patience quand je leur racontais ce sur quoi je travaillais, et pour leurs petites pensées pendant la rédaction. Vous m'avez beaucoup touchée, et ça me fait très plaisir que vous soyez là. Merci à mes oncles d'être venus aussi pour cette belle journée. Merci à mes grands-parents Grand-Maman, Nany et Michel pour m'avoir gentiment demandé pendant ces trois années "Alors, tu en es où de ta thèse?" "Tu travailles toujours sur les gouttes d'eau?".

Merci à mes parents et mes sœurs pour leur soutien infailible, leur patience et leurs conseils, jusqu'à la dernière minute. On dit souvent "On ne choisit pas sa famille", je crois que de toute façon je n'aurais pas pu faire un meilleur choix.

Et enfin, merci Jérémie pour avoir su patiemment me gérer en toutes circonstances..."

Table des matières

Introduction	1
1 Superhydrophobie	5
1.1 Dans la nature	5
1.1.1 Zoologie de surfaces	5
1.1.2 Quelques fonctions	7
1.2 En laboratoire	9
1.2.1 Dépôts	9
1.2.2 Techniques de photo-lithographie	11
1.2.3 Reproduction à grande échelle (PDMS)	13
1.3 Comportement d'une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe	14
1.3.1 Angles au pluriel	14
1.3.2 Wenzel vs. Cassie	16
1.3.3 Transition Cassie - Wenzel	19
1.3.4 Mouillage dynamique	21
2 Les tribulations de l'argyronète aquatique	27
2.1 Une araignée pas comme les autres	28
2.1.1 Plastron	28
2.1.2 Des poils poilus	30
2.1.3 Nid en bulle	32
2.1.4 Tribulations au ralenti	34
2.2 Argyronète de laboratoire : la biboule	36
2.2.1 To bulle or not to bulle	37
2.2.2 Optimisation	39
2.2.3 Modèle	44
2.2.4 Plongeon de la biboule	47
2.2.5 Biboule à pattes	49
2.3 Discussion	51
2.4 Clin d'oeil	52

3 Superhydrophobie élastosensible	55
3.1 Surfaces élastiques en PDMS	57
3.1.1 Élasticité du PDMS	57
3.1.2 Propriétés de mouillage	59
3.2 Comportement des textures molles	65
3.2.1 Visualisation des textures	65
3.2.2 Flambage élasto-capillaire	68
3.2.3 Interaction goutte/textures	70
4 Superhydrophobie thermosensible	75
4.1 Fabrication	78
4.1.1 Piliers en cristaux liquides	78
4.1.2 Thermosensibilisé de l'élastomère	79
4.2 Rugosité thermostimulée	80
4.2.1 Fraction surfacique	80
4.2.2 Hauteur des piliers	81
4.3 Propriétés de mouillage	82
4.3.1 Statique	82
4.3.2 Dynamique	86
4.3.3 Mystérieux temps de latence	89
4.3.4 Conclusion et perspectives	90
5 Gouttes visqueuses et effet lotus	93
5.1 Impacts de gouttes visqueuses sur surface superhydrophobe inclinée	94
5.1.1 Introduction au temps de latence	95
5.1.2 Caractérisation	97
5.2 Impacts de gouttes visqueuses sur surface superhydrophobe horizontale	100
5.2.1 Vitesse critique d'empalement	100
5.2.2 Dynamique visqueuse d'imprégnation partielle	101
5.2.3 Extraction et discussion	103
5.3 Figures d'empalement visqueux	106
5.3.1 Figure d'empalement d'une goutte d'eau	106
5.3.2 Figure d'empalement d'une goutte de glycérol	107
5.3.3 Perspectives	111
Conclusion	113
A Auto-propulsion de gouttes en état fakir sur lignes convergentes	115
A.1 Surface superhydrophobe à gradients de lignes : fabrication	115
A.2 Propriétés de mouillage	117

A.2.1	Dépendance avec la fraction surfacique	117
A.2.2	Effet de l'orientation des lignes	118
A.3	Auto-propulsion ?	120
B	Surfaces à trous vs. Surfaces à plots	121
B.1	Fabrication	121
B.2	Propriétés de mouillage	122
	Bibliographie	125

Introduction

Une goutte d'eau dans l'air est souvent représentée sous forme de larme, pointue d'un côté et ventrue de l'autre (figure 1a). Or comme le dessine très justement Gerda dans le conte "Perlette goutte d'eau" [21], une gouttelette, ici dans un nuage, est en réalité sphérique, comme une perle (figure 1b).

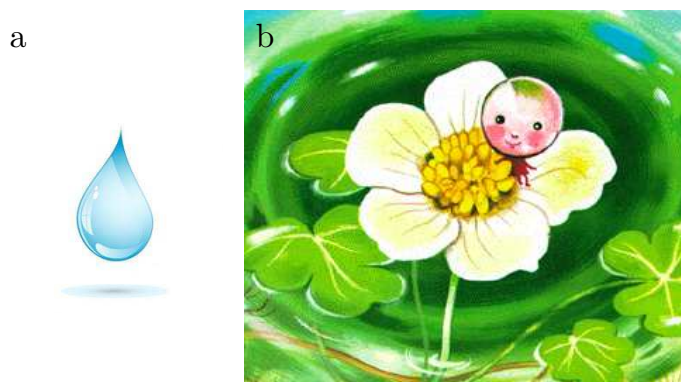


FIGURE 1 – a. Dessin erroné d'une goutte d'eau. b. Perlette, goutte d'eau millimétrique, sur une anémone, couverture du conte "Perlette, Goutte d'eau" dessinée par Gerda [21].

Ainsi l'eau minimise son énergie de surface. En effet, les molécules d'une phase condensée (solide ou liquide) interagissent entre elles de façon cohésive. Créer de l'interface (eau/air dans le cas ci-dessus) engendre une perte de cohésion et coûte donc de l'énergie, appelée énergie de surface et notée E_s . Ce coût est d'autant plus élevé que l'aire de l'interface créée est grande :

$$E_s = \gamma A \quad (1)$$

La tension superficielle γ est donc l'énergie qu'il faut apporter pour créer un mètre carré d'interface ; elle a pour unité le N.m^{-1} ou le J.m^{-2} . Pour l'eau, la tension de surface, qui résulte des liaisons hydrogène, vaut 72 mN.m^{-1} . Plus les interactions entre les molécules sont fortes, plus la tension de surface est élevée : elle vaut par exemple 485 mN.m^{-1} pour le mercure, et environ 25 mN.m^{-1} pour les huiles. Plus généralement, la tension superficielle met en jeu les deux milieux présents de part et d'autre de l'interface : liquide/vapeur (γ_{LV} , que nous noterons en général γ), solide/liquide (γ_{SL})

ou solide/vapeur (γ_{SV}).

Loi de Laplace

Une des conséquences de la tension superficielle est l'existence d'un saut de pression à travers une interface courbée. D'après Laplace [55], la surpression ΔP à l'intérieur du liquide est due au coût énergétique de la création d'une interface liquide/air de courbure κ . Elle peut s'écrire de la façon suivante :

$$\Delta P = \gamma \kappa = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2)$$

où r_1 et r_2 sont les deux rayons de courbures principaux de l'interface. Pour une goutte sphérique de rayon R , cette expression aura donc la forme simplifiée suivante :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (3)$$

Cette surpression est donc primordiale dans la détermination de la forme des gouttes et plus généralement des interfaces liquides, en particulier à très petite échelle : en l'absence de pesanteur, la condition d'équilibre est une pression constante, ce qui implique un rayon de courbure constant : on retrouve bien la forme sphérique. Pour un rayon de 1 mm, ΔP vaut typiquement $\frac{2.50.10^{-3}}{10^{-3}} = 100$ Pa.

Longueur capillaire

La tension superficielle régit les phénomènes capillaires aux échelles submillimétriques. Un liquide tente toujours de minimiser sa surface, pourtant on observe des étendues plates comme des flaques, des lacs ou des océans. Dans ces cas là, les échelles de longueurs considérées sont plus grandes. La transition entre ces deux échelles, entre une goutte et une flaque, a lieu pour une goutte dont le rayon est égal à une longueur appelée *longueur capillaire* et est noté a . Pour cette longueur, l'énergie de surface γa^2 qui tend à garder la goutte sphérique et l'énergie de pesanteur mga (avec $m \sim \rho a^3$, où ρ est la masse volumique du liquide) qui cherche à l'aplatir, sont équivalents. La longueur capillaire a est donc définie par :

$$a = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (4)$$

Une goutte de rayon $R \ll a$ sera ronde alors qu'elle sera aplatie et d'une épaisseur de l'ordre de $2a$ si $R \gg a$. Dans l'espace, en apesanteur, g est très faible et donc a très grande, si bien qu'on peut former des gouttes sphériques de très grand rayon, même pour des liquides de faible tension superficielle. C'est ainsi que le whisky se rassemble en une grosse goutte sphérique en apesanteur [40] malgré la faible tension superficielle de l'eau alcoolisée, qui est de l'ordre de 30 mN.m^{-1} pour un titrage de 40%. Sur Terre, la longueur capillaire de l'eau est de 2.7 mm. Donc en corrigeant une erreur, Gerda en introduit une autre : pour les besoins du conte dans lequel on suit les aventures de Perlette, il la dessine plus grosse qu'elle ne peut l'être en réalité sur la terre, puisqu'elle est à peu

près de la taille du coeur de l'anémone dont le rayon vaut environ 5 mm (figure 1b).

Mouillage

La tension superficielle détermine également la forme et le comportement d'une goutte de liquide posée sur un solide. C'est ainsi qu'une goutte d'huile s'étale sur la plupart des solides qu'elle rencontre, ou encore qu'une goutte de pluie sur un pare-brise a la forme d'une calotte arrondie. Une goutte de liquide peut ainsi mouiller totalement un solide (figure 2a), ou former une calotte faisant un angle θ avec la surface. Cet angle est appelé *angle de contact*, et on parle alors de *mouillage partiel*. En pratique, l'angle de contact θ prend des valeurs variées. Ainsi, une goutte d'eau millimétrique posée sur du verre propre s'étale sous forme de film (figure 2b) ; θ est alors faible, on dit que le verre est *hydrophile* (qui aime l'eau). De manière générale, on dit qu'une surface est hydrophile quand θ est inférieur à 90° . Si $\theta > 90^\circ$, la surface est *hydrophobe* : l'eau posée sur une telle surface, par exemple sur du teflon, aura la forme d'une calotte légèrement outrepassée (figure 2c). On peut se demander s'il est possible d'atteindre un état où cette forme serait sphérique, ne touchant donc que très peu la surface du solide, dans un état de non-mouillage (figure 2d). L'angle de contact θ serait alors proche de 180° .

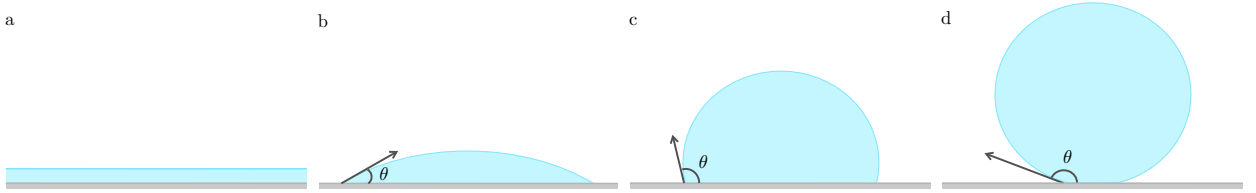


FIGURE 2 – Goutte d'eau millimétrique posée sur une surface mouillante (a) sur laquelle elle s'étale complètement. Sinon, posée sur une surface hydrophile (b), hydrophobe (c), et superhydrophobe (d) la goutte prend la forme d'une calotte arrondie : elle forme un angle de contact θ avec la surface. Dans le cas parfaitement mouillant (a), $\theta = 0$, pour une surface hydrophile $\theta < 90^\circ$ (b), pour une surface hydrophobe $\theta > 90^\circ$ (c) et pour une surface superhydrophobe $\theta > 150^\circ$ (d).

L'angle de contact d'une goutte posée sur une surface est fixé par l'équilibre entre les différentes énergies de surfaces définies précédemment. L'équilibre de ces interactions a été établi par Young de la façon suivante [120]. La minimisation des différentes énergies de surface conduit à la relation :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (5)$$

D'après l'équation 1.10, une façon d'atteindre un angle de contact θ proche de 180° est de remplacer la majorité du solide sous la goutte par de l'air. Au niveau de la ligne de contact de la goutte sur le solide, γ_{SV} devient alors $\gamma_{VV} = 0$ et γ_{SL} se transforme en γ_{VL} , donc en γ : $\cos\theta$ vaut alors -1 et θ atteint une valeur proche de 180° . On a vu que dans l'air, une goutte millimétrique est sphérique,

elle est donc, si l'on veut, en état de mouillage nul (sur de l'air). De même, une goutte d'eau posée sur une surface avec une fraction de solide très faible, ou une fraction d'air très élevée, serait majoritairement en contact avec de l'air, et aurait donc une forme presque parfaitement sphérique. On dit alors d'une telle surface qu'elle est *superhydrophobe*, et on appelle cette propriété de non mouillage, la *superhydrophobie*.

Cette thèse porte sur l'étude de cas de superhydrophobie active, c'est-à-dire modulable, rencontrés dans la nature ou synthétisés en laboratoire. Nous définissons dans un premier temps plus en détail la superhydrophobie (chapitre 1). Nous nous intéressons ensuite à une araignée remarquable, l'*Argyroneta Aquatica*, qui passe toute sa vie sous l'eau grâce à la superhydrophobie de son abdomen, qui, couplée à des dynamiques d'entraînement, lui confère des propriétés aérophiles originales (chapitre 2). Puis l'idée est de s'inspirer des propriétés de surfaces superhydrophobes vivantes pour mettre au point de nouveaux matériaux actifs. C'est ainsi que nous étudions les propriétés de mouillage d'une surface superhydrophobe dont on peut modifier l'élasticité (chapitre 3), ou sensible à un stimulus extérieur comme la température (chapitre 4). Enfin, nous montrons que le comportement d'une goutte non-mouillante sur une telle surface peut dépendre de sa viscosité (chapitre 5).

Chapitre 1

Superhydrophobie

Sommaire

1.1	Dans la nature	5
1.1.1	Zoologie de surfaces	5
1.1.2	Quelques fonctions	7
1.2	En laboratoire	9
1.2.1	Dépôts	9
1.2.2	Techniques de photo-lithographie	11
1.2.3	Reproduction à grande échelle (PDMS)	13
1.3	Comportement d'une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe .	14
1.3.1	Angles au pluriel	14
1.3.2	Wenzel vs. Cassie	16
1.3.3	Transition Cassie - Wenzel	19
1.3.4	Mouillage dynamique	21

1.1 Dans la nature

1.1.1 Zoologie de surfaces

Une goutte d'eau posée sur une feuille de lotus forme une perle qui roule très facilement (figure 1.1 a), ce que Barthlott et Neinhuis ont nommé *l'Effet Lotus* [4]. En observant la surface de cette feuille au microscope électronique à balayage (MEB), ils ont remarqué qu'elle n'est pas lisse, mais recouverte de micro-piliers d'un diamètre de 10 μm environ (figure 1.1 a). Ces micro-plots sont eux-mêmes ornés de cristaux de cire, donc d'une deuxième texture, à l'échelle nanométrique. La cire est hydrophobe, c'est-à-dire qu'une goutte d'eau posée sur une telle surface ne s'étale pas, mais reste sous forme de calotte hémisphérique. Sur la feuille de lotus, l'eau ne touche alors que le haut des plots, donc peu de solide et beaucoup d'air, à l'image d'un fakir sur son tapis de clous. La friction sur

la surface est alors très faible, ce qui permet à la goutte d'être ultra-mobile. C'est donc une texture couverte d'une chimie hydrophobe qui confère à la feuille de lotus cette propriété remarquable qu'on appelle la *superhydrophobie*. Et la double texture est responsable d'une superhydrophobie particulièrement robuste.

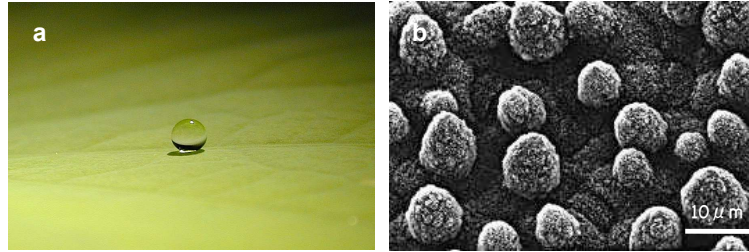


FIGURE 1.1 – a. Goutte d'eau millimétrique posée sur une feuille de lotus - b. Image au MEB de la surface d'une feuille de lotus (crédit : C. Neinhuis et W. Barthlott).

De nombreuses plantes ont cette propriété d'être superhydrophobe [66] : Barthlott et Neinhuis en ont catalogué environ 200, dont le gingko biloba, le magnolia, ou l'eucalyptus. C'est aussi le cas de certains animaux et insectes [109]. C'est ainsi que les plumes d'un canard restent sèches quand il ressort de l'eau. Les papillons ont aussi leurs ailes couvertes de textures hydrophobes, ce qui les protège de la pluie ou de la rosée.

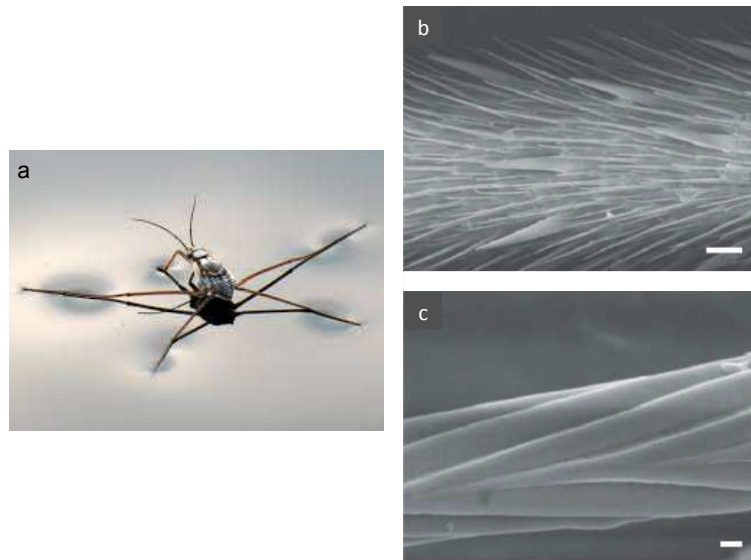


FIGURE 1.2 – a. Gerris sur l'eau - b. et c. Images au MEB d'une patte de gerris, montrant ses microsetae orientées (b) et la nanostructure faite de cannelures sur une seta. Les échelles en bas à droite indiquent respectivement 20 μm et 200 nm. Les images MEB sont tirées de [33]

Dans le cas du gerris (figure 1.2 a), ce sont les pattes qui sont superhydrophobes. Gao et al. les ont observées au MEB [33], et ont montré qu'elles étaient couvertes de microsetae, toutes orientées

dans la même direction, et elles-mêmes couvertes de cannelures (figure 1.2 b et c). Le tout doit être chimiquement hydrophobe, si bien qu’une goutte d’eau posée sur une patte y possèdera l’angle de contact (sans doute) le plus élevé des systèmes naturels : $167.6 \pm 4.4^\circ$. Quand les pattes du gerris touchent l’eau, l’air s’intercale entre les micro-poils et les nano-cannelures, évitant qu’elles se mouillent et permettant au gerris de vivre à la surface de l’eau.

Le moustique, lui, a les yeux superhydrophobes. Gao et al. les ont observés au MEB (figure 1.3 a), et ont révélé qu’ils étaient décorés de plots d’une dizaine de microns, assemblés en réseaux hexagonaux (figure 1.3 b), et eux-mêmes recouverts de petits piliers d’une centaine de nanomètres (figure 1.3 c et d) [34]. On retrouve donc une double texture, comme sur la feuille de lotus et les pattes du gerris, qui est la signature d’une superhydrophobie robuste, autant qu’ici, grâce à la plus petite échelle, de la possibilité d’engendrer une surface transparente malgré des textures.

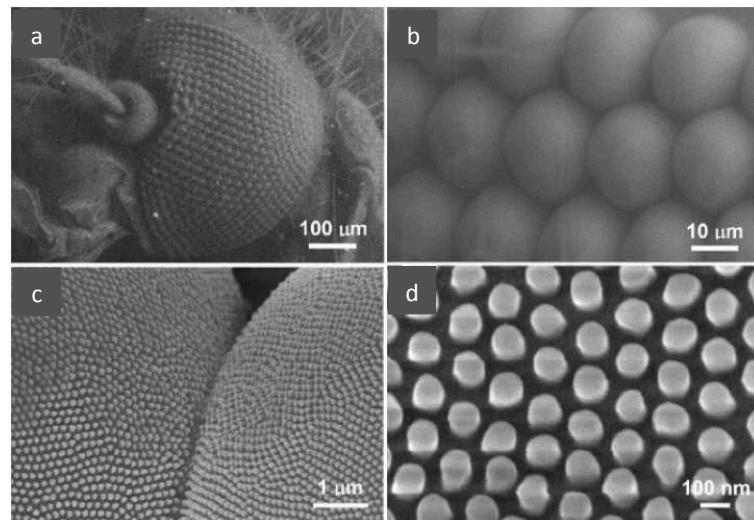


FIGURE 1.3 – Images MEB d’un oeil de moustique à différents grossissements - a. Vue macroscopique - b. Image des micro-plots qui constituent l’oeil - c. Zoom sur deux micro-plots, eux-mêmes couverts de plus petits plots d’un diamètre de 100 nm (d). Images tirées de [34].

1.1.2 Quelques fonctions

Dans chacun de ces différents cas, les surfaces superhydrophobes possèdent une fonctionnalité bien particulière. Lorsqu’une goutte d’eau tombe sur une feuille de lotus, elle roule hors de la feuille, mais emporte aussi les poussières ou les contaminants qui sont sur son passage. Barthlott et Neinhuis ont ainsi observé au MEB qu’une goutte de mercure emmène des poussières préalablement déposées sur la surface (figure 1.4). Ceci est possible d’une part grâce à la grande mobilité de la goutte, mais aussi à la faible adhérence des poussières qui ne reposent elles aussi que sur le haut des plots. Sa superhydrophobie confère donc à la feuille de lotus la propriété d’être auto-nettoyante, expliquant

pourquoi le lotus est symbole de pureté dans le bouddhisme.

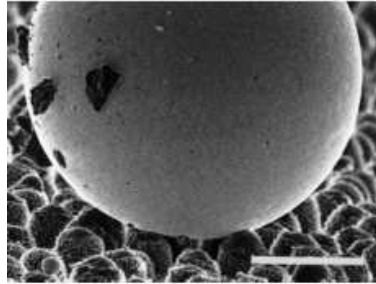


FIGURE 1.4 – Image MEB d’une goutte de mercure emportant des poussières en roulant sur une feuille de lotus. La barre d’échelle indique 50 μm . Image tirée de [4].

La superhydrophobie des pattes du gerris lui permet de rester et de marcher à la surface de l’eau [43] : son poids est compensé par la force de tension de surface due à la courbure de la surface libre de l’eau au niveau des pattes, comme pour le cas d’une aiguille par exemple, ou de tout corps non-mouillant qui flotte [48]. Ils avancent en engendrant des ondes capillaires avec leurs pattes.

Les surfaces superhydrophobes peuvent aussi avoir des fonctions anti-buée et/ou anti-givre. Ainsi, Boreyko et al. [11] ont montré que des gouttelettes condensées dans la texture d’une feuille de lotus refroidie, peuvent en être expulsées si la feuille est soumise à des vibrations verticales d’une certaine amplitude. Récemment, Wisdom et al. [113] ont montré que lorsque deux gouttes de buées condensées sur les ailes superhydrophobes des cigales coalescent, l’énergie de surface alors libérée leur permet d’être expulsées de la surface de l’aile, la laissant ainsi dépourvue de buée. Par ce mécanisme, la fonction anti-buée de l’aile de la cigale contribue à la maintenir propre. Les fonctions anti-givre de surfaces naturelles ont été plus rarement mises en évidences et font actuellement débat au sein de la communauté scientifique [12, 30, 38, 50, 104], mais il semblerait que les yeux de moustiques possèdent cette propriété. Gao et al. ont fait l’expérience de placer un moustique dans un congélateur puis dans une atmosphère saturée en vapeur d’eau. Ils ont alors observé la formation de givre sur tout le moustique, sauf sur ses yeux (figure 1.5), ce qui pourrait être une conséquence de la présence de nano-textures hydrophobes à la surface des yeux.

Enfin, lorsqu’on plonge un corps superhydrophobe dans un bain d’eau, il se recouvre d’un film d’air : il est aérophile. L’air est en effet piégé entre les textures, comme c’est le cas dans les pattes du gerris. C’est ainsi que de nombreux insectes ont la capacité d’emporter avec eux dans l’eau un film ou une bulle d’air [39] et de respirer l’oxygène gazeux contenu à l’intérieur, par respiration plastronique (voir chapitre 2).

Les surfaces superhydrophobes peuvent encore avoir d’autres fonctions, nous n’avons souligné que les principales. Il est naturel d’imaginer combien une surface auto-nettoyante pourrait être pra-

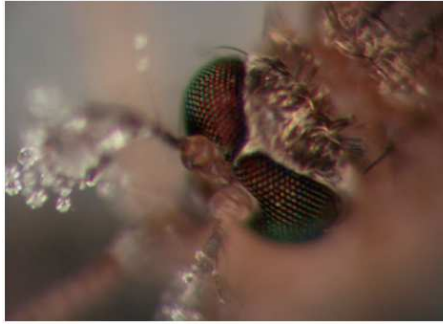


FIGURE 1.5 – Moustique givré, sauf ses yeux. Image tirée de [34]

tique dans la vie de tous les jours, par exemple pour les pare-brise, les façades d'immeuble, ou encore les vêtements ou les chaussures. De même, des matériaux qui ne givrent pas intéresseront les constructeurs d'avions pour les ailes ou tout type d'instrument embarqué soumis à des conditions de givrage etc. Nombreux sont donc les chercheurs qui tentent d'imiter la nature et de reproduire ces surfaces en laboratoire, souvent en les simplifiant (les formes naturelles étant particulièrement complexes), dans l'espoir d'obtenir des propriétés de mouillage intéressantes et nouvelles. Nous n'allons pas énumérer ici toutes ces surfaces artificielles, on peut se référer aux articles [65, 75] pour en avoir un bon aperçu, mais nous détaillons à présent les techniques que nous utilisons au laboratoire pour fabriquer des surfaces superhydrophobes.

1.2 En laboratoire

1.2.1 Dépôts

Une première méthode, et peut-être la plus simple, pour obtenir une surface superhydrophobe en laboratoire consiste à faire un dépôt grossier d'une rugosité hydrophobe sur une surface lisse. Ce dépôt est constitué de micro-particules ou de nano-particules hydrophobes. Si le dépôt n'est pas naturellement hydrophobe, il faut le traiter chimiquement pour qu'il le devienne.

Nitrate d'argent et HDFT

Un premier traitement de ce type a été mis au point par Larmour et al. [56]. Il consiste à tremper une surface de cuivre ou de laiton dans un bain d' AgNO_3 en solution aqueuse. La surface se recouvre alors de particules micrométriques d'argent (figure 1.6), qui lui donnent un aspect noir et rugueux. On traite ensuite le tout en le plongeant dans une solution alcoolique de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluoro-1-décane-thiol (HDFT) qui vient greffer de longues molécules perfluorées à la surface du dépôt d'argent. Ce dépôt a le désavantage d'être fragile (il s'en va au fur et à mesure qu'on y pose des gouttes d'eau) et de ne s'appliquer qu'à des surfaces contenant du cuivre. On peut pallier ce dernier inconvénient en recouvrant de cuivre une surface métallique

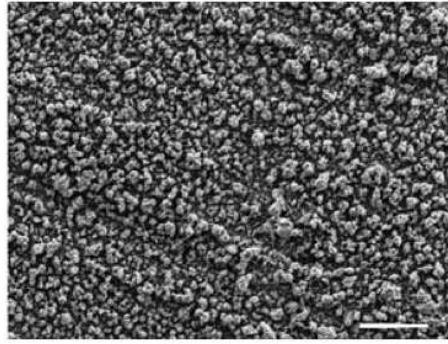


FIGURE 1.6 – Image MEB de particules d’argent déposées par le traitement d’une surface de cuivre par une solution aqueuse de AgNO_3 . L’échelle indique 2 μm . Photographie tirée de [56].

quelconque par électrolyse. On plonge la surface à traiter et une plaque de cuivre dans un bain de sulfate de cuivre aqueux ; la surface à traiter, reliée à la borne négative du générateur, constitue la cathode, et la plaque de cuivre, reliée à la borne positive, fera donc l’anode. Mais ceci rajoute une étape supplémentaire, non négligeable.

Glaco Mirror Coat Zero

Une autre technique consiste à plonger la surface à traiter dans un bain de Glaco Mirror Coat Zero, une solution industrielle nous venant du Japon et proposée pour les pare-brise de voiture. Elle a également été utilisée en laboratoire par [106]. Ce traitement s’applique à tout type de surface. Après avoir retiré la surface du bain, on laisse le solvant s’évaporer puis on met la surface à l’étuve à 150°C pendant 30 minutes, après quoi on recommence : si on souhaite un traitement robuste et régulier, il est recommandé de faire cette opération à trois reprises. On obtient ainsi un dépôt nanométrique et hydrophobe (figure 1.7), ce qui donne une surface superhydrophobe assez robuste.

FIGURE 1.7 – Image MEB de la rugosité déposée par du Glaco sur une surface de laiton. L’échelle indique 500 nm. Photographie réalisée par Philippe Bourrianne.

Ultra Ever Dry

L'Ultra Ever Dry est un autre traitement industriel apparu cette année, et qui a fait sensation sur le web après la vidéo diffusée par l'entreprise Ultra International. Ce traitement rend une surface superhydrophobe et oléophobe. Il est en deux couches : une première couche est une sorte de colle pour que la deuxième couche, constituée de nano-particules hydrophobes, puisse bien adhérer à la surface. De la même façon que pour le Glaco, on recouvre la surface par un spray ou en l'appliquant avec un pinceau, puis on laisse s'évaporer le solvant et on met à l'étuve à 150°C pendant 30 minutes. On pulvérise ensuite la deuxième couche sur cette nouvelle surface, on laisse évaporer puis on met à l'étuve, et on répète l'opération trois fois pour avoir un traitement homogène et robuste. En pratique, nous avons remarqué que seule la deuxième couche suffit à rendre la surface superhydrophobe ; si la surface n'est pas parfaitement lisse (ce qui est souvent le cas), une seule application de cette deuxième couche seule est suffisante. Ceci a l'avantage d'être beaucoup plus rapide.

Sur les surfaces traitées avec ces méthodes, une goutte d'eau est sphérique et roule très facilement, elle n'accroche pas la surface. L'avantage des méthodes de dépôt est qu'on peut traiter de grandes surfaces, tous types de matériaux et de formes. Mais on ne maîtrise pas la géométrie de la rugosité ; pour cela, il faut faire appel à la photo-lithographie, une technologie très courante, notamment dans le domaine des MEMs et de la microfluidique.

1.2.2 Techniques de photo-lithographie

Il existe aujourd'hui de nombreuses techniques de micro-fabrication et de lithographie [19]. Nous utilisons ici une des plus simples d'accès qui est la photo-lithographie [94] dont les étapes sont décrites sur la figure 1.8a. La première étape consiste à spincoater une couche de résine photosensible, dans notre cas négative, sur un wafer de silicium. On choisit la viscosité de la résine et la vitesse de spincoating de sorte à obtenir l'épaisseur voulue. Après une cuisson de quelques minutes à 95°C, le système est insolé à 365 nm à travers un masque en chrome, transparent là où on veut des structures. La résolution d'un masque en chrome est de 1 μm , il est donc utilisé dans le cas où on souhaite des textures fines et petites. Pour des résolutions moins fines, nous pouvons utiliser un masque en plastique recouvert d'une encre noire opaque aux UV, ce qui a l'avantage d'être moins coûteux. Après insolation, le système est recuit pendant une dizaine de minutes à 95°C, puis la résine non insolée est dissoute dans un développeur. On obtient alors la structure, qui adhère à la galette de silicium et qu'on peut observer par interférométrie grâce un profilomètre optique. Ceci nous permet de scanner la surface obtenue en hauteur par des franges d'interférences, d'en extraire les valeurs des paramètres géométriques de la surface et de construire des images 3D (figure 1.8 b).

Il est enfin nécessaire de rendre ces textures hydrophobes ; pour cela nous silanisons la surface en phase vapeur. Pour ce faire, la surface est activée par plasma à oxygène, puis placée dans une boîte de Pétri avec deux ou trois gouttes de perfluorooctyle(tricoloro)silane dans un petit réservoir. Nous

fermons le tout hermétiquement avec du parafilm, et nous laissons l'ensemble une nuit. Des chaînes fluorées viennent se greffer sur la surface activée, lui conférant ainsi une chimie de surface hydrophobe.

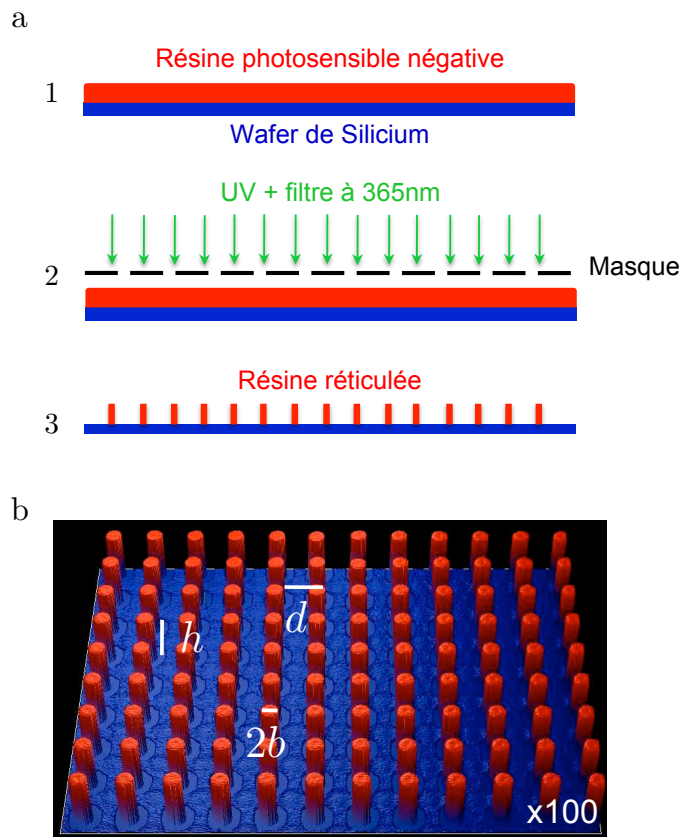


FIGURE 1.8 – a. Procédé de photo-lithographie : étalement de la résine photosensible sur une galette de silicium (1), insolation par des rayons UV de la résine à travers un masque (2), puis dissolution dans un solvant de la résine non réticulée (3). b. On peut ainsi obtenir, par exemple, une forêt de micro-piliers de diamètre $2b$, de hauteur h et de pas d .

Cette technique de fabrication nous permet de modifier à façon les paramètres géométriques de nos surfaces. En effet, ils sont déterminés par les motifs du masque, dessinés par nos soins avec les paramètres voulus. Et comme mentionné précédemment, la hauteur des textures obtenues dépend de la résine et de son étalement. Nous pouvons donc aisément jouer sur tous les paramètres géométriques indépendamment. Un problème de la lithographie est qu'il est difficile de fabriquer de grandes surfaces. Leur taille se limite souvent à celle de la galette de silicium, donc à 10 cm pour les galettes les plus classiques et 15 cm pour les plus grandes. Et cette méthode de fabrication demande également du temps, et elle est plutôt coûteuse. Souvent, on fabriquera donc une surface par lithographie, et on la répliquera en polymère autant de fois qu'on le souhaite.

1.2.3 Reproduction à grande échelle (PDMS)

Le polymère qu'on utilise s'appelle le Poly(dimethylsiloxane) (PDMS). Il est couramment utilisé en microfluidique pour mouler des reliefs obtenus par photo-lithographie sur une galette de silicium de sorte à avoir leurs négatifs, des canaux par exemple, qu'on vient ensuite fermer par une plaque de verre [28]. Ce polymère appartient à la famille des silicones, et c'est le plus utilisé des polymères organiques de cette famille. Il est transparent, inerte et non-toxique. Nous utilisons ici un mélange de monomère avec un réticulant. La plupart du temps, la proportion de réticulant est de 10% massique. Nous utilisons soit du RTV soit du Sylgard 184, le deuxième ayant un module élastique plus grand que le premier, ce qui peut être utile lorsque les textures des surfaces qu'on veut reproduire ont un grand rapport d'aspect.

De la même façon que dans le protocole couramment utilisé en microfluidique, nous recouvrons notre surface superhydrophobe texturée et silanisée de PDMS que nous laissons réticuler à 70°C pendant une nuit (figure 1.9 a). Nous décollons délicatement ensuite ce moule de la surface : c'est pour que cette phase de décollement se passe bien et que le PDMS n'adhère pas aux structures que nous silanisons la surface en silicium. Nous obtenons donc ainsi un moule avec le négatif de la surface lithographiée : des puits de la taille des plots dans le cas d'une surface initialement recouverte de micropiliers (figure 1.9 b). Nous remplissons alors à nouveau ce moule de PDMS, pour obtenir des plots de même géométrie que ceux de la surface d'origine. Mais avant de verser du PDMS dans le moule, il faut le silaniser, sinon les affinités chimiques entre le PDMS non réticulé versé et celui du moule risquent de rendre impossible le démoulage final. Nous coulons ensuite le polymère dans le moule, il remplit les puits (figure 1.9 c), et nous laissons le tout à réticuler à 70°C pendant une nuit. Puis le contre-moule de PDMS est décollé, et nous obtenons de nouveau des piliers de dimension identique à la surface lithographiée initiale (figure 1.9 d). Le PDMS est plutôt hydrophobe, mais on silanise néanmoins cette nouvelle surface pour avoir une hydrophobie plus prononcée et robuste.

Cette technique nous a permis de reproduire des surfaces que Mathilde Reyssat avait réalisées pendant sa thèse avec des techniques de gravures ioniques de wafers de silicium auxquelles nous n'avions plus accès [82], et qui permettent d'avoir des structures, ici des piliers, à fort rapport d'aspect.

On peut maintenant se demander ce qui se passe lorsqu'une goutte d'eau est posée sur de telles surfaces superhydrophobes artificielles.

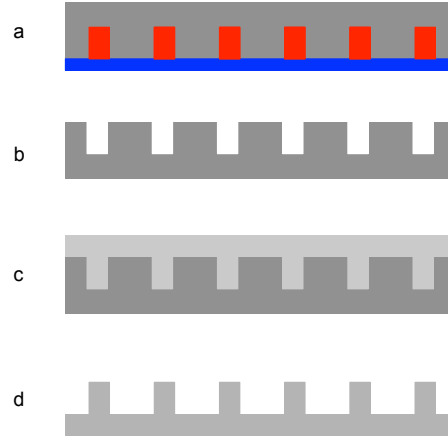


FIGURE 1.9 – Reproduction en PDMS d’une surface lithographiée couverte de micro-piliers. On moule la surface avec un mélange de PDMS (a), on obtient donc le négatif des textures (b), puis on verse du PDMS dans le moule (c) pour obtenir un contre-moule : une surface en PDMS recouverte de plots en PDMS de même géométrie que ceux d’origine (d).

1.3 Comportement d’une goutte d’eau sur une surface superhydrophobe

1.3.1 Angles au pluriel

En théorie, d’après Young, il n’existe qu’un angle pour décrire une goutte posée sur une surface solide. Cet angle θ_{eq} est défini en équilibrant les forces interfaciales s’appliquant à la ligne de contact, résultant des tensions superficielles en jeu [120]. On obtient alors :

$$\cos\theta_{eq} = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (1.1)$$

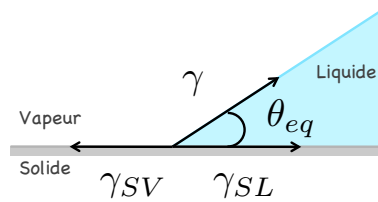


FIGURE 1.10 – L’angle de contact θ_{eq} que forme une goutte de liquide posée sur un substrat solide plan résulte d’un équilibre entre les tensions superficielles agissant sur la ligne de contact : la tension solide/vapeur γ_{SV} , la tension solide/liquide γ_{SL} et la tension superficielle du liquide γ projetée sur l’horizontale $\gamma\cos\theta_{eq}$.

En pratique, on n’observe pas un angle unique. En effet, quand on fait délicatement bouger une goutte sur un substrat, on remarque que la goutte se dissymétrise avant de se mouvoir, présentant un angle à l’avant (par rapport au mouvement) différent de celui à l’arrière. Les angles pour lesquels

la goutte commence à avancer sont appelés respectivement l'angle d'avancée θ_a et l'angle de reculée θ_r ($\theta_r < \theta_a$).

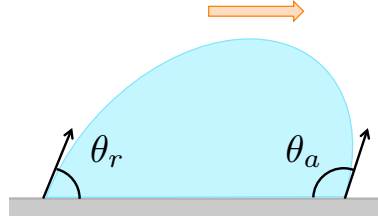


FIGURE 1.11 – Goutte se déplaçant de gauche à droite sur une surface solide : elle se dissymétrise, et les angles de contact la caractérisant sont alors l'angle d'avancée θ_a à l'avant et l'angle de reculée θ_r à l'arrière.

On a pour habitude de caractériser l'écart entre ces deux angles par un nombre positif appelé hystérésis d'angle de contact et défini par

$$\Delta \cos \theta = \cos \theta_r - \cos \theta_a \quad (1.2)$$

L'hystérésis renseigne donc sur le degré d'adhésion de la goutte au substrat : plus $\Delta \cos \theta$ est grand, plus la goutte adhère à la surface, au point de permettre à une petite goutte de rester collée sur un support en pente.

L'existence d'une hystérésis dans les angles de contact est due à la présence locale de défauts chimiques ou physiques [23, 46]. En 1964, Johnson et Dettre ont observé qu'une goutte posée sur un substrat rugueux pouvait exhiber des angles de contacts très différents en fonction de la rugosité [46]. Ils ont quantifié cet effet en mesurant les angles de contact d'avancée et de reculée d'une goutte posée sur une surface rugueuse en cire (hydrophobe), dont ils ont progressivement diminué la rugosité en la chauffant (figure 1.12).

Lorsque la cire est lisse, les angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r sont respectivement de 110° et 95° , avec un écart entre ces deux angles de 15° . Quand la rugosité croît, θ_a augmente dans un premier temps jusqu'à atteindre 160° , et l'angle de reculée diminue jusqu'à 60° . L'hystérésis d'angle de contact, donc l'adhésion de la goutte, augmente avec la rugosité jusqu'à atteindre une valeur élevée. Puis l'angle de reculée croît radicalement au-delà d'un seuil en rugosité pour se stabiliser près de 150° , θ_a restant constant à 160° . L'hystérésis devient alors très faible : à partir d'une certaine rugosité, la goutte n'adhère quasiment plus aux défauts de la surface, et devient très mobile. Il est important de comprendre ces deux régimes, le premier pour des rugosités faibles où la goutte adhère fortement à la surface et où l'hystérésis d'angle de contact croît avec la rugosité, puis le deuxième où cette hystérésis chute et où la goutte devient très mobile, à rugosité plus élevée.

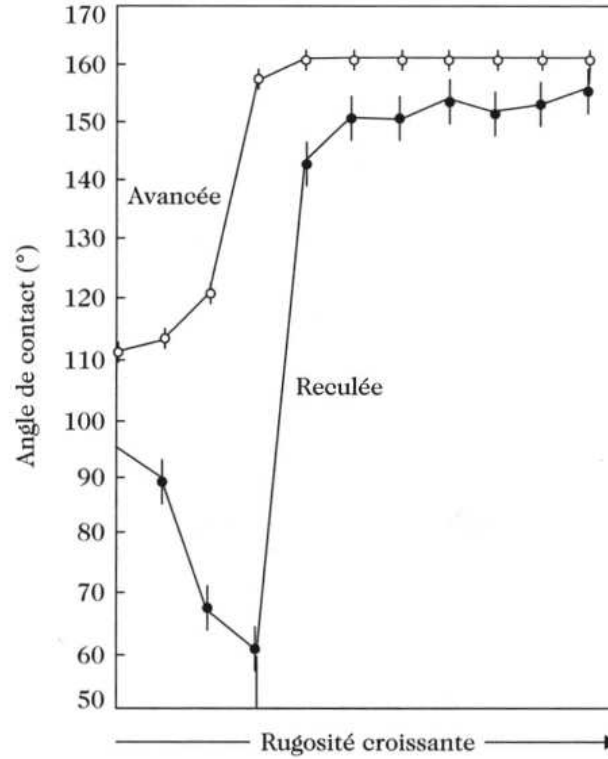


FIGURE 1.12 – Expérience de Johnson et Dettre : évolution des angles de contact d’avancée et de reculée avec la rugosité de la surface. Figure tirée de [46].

1.3.2 Wenzel vs. Cassie

Modèle de Wenzel

R. N. Wenzel a été le premier à étudier la dépendance de l’angle de contact d’une goutte de liquide avec la présence de défauts sur la surface, en 1936 [111]. Il considère que l’angle de contact d’un liquide est donné localement par l’angle de contact à l’équilibre défini par la loi de Young (équation 1.1). Dans son modèle, la surface a une chimie homogène et les défauts sont des aspérités physiques. Ils ont une rugosité qu’il caractérise par le nombre sans dimension r , défini comme le rapport entre la surface réelle due aux aspérités et la surface géométrique plane apparente correspondante :

$$r = \frac{\text{Surface réelle}}{\text{Surface apparente}} \quad (1.3)$$

Comme les défauts physiques rajoutent de la surface, on a : $r > 1$.

Il suppose enfin que le liquide posé sur une telle surface en suit les aspérités. On peut trouver l’angle de contact apparent d’une telle goutte en exprimant le travail correspondant à un petit

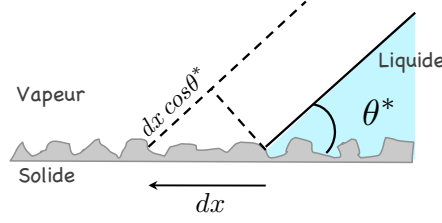


FIGURE 1.13 – Schéma de la ligne de contact d'une goutte liquide sur une surface rugueuse. Si la ligne de contact se déplace d'une petite distance dx , elle crée $dx \cos \theta^*$ d'interface liquide/air supplémentaire.

déplacement apparent dx de la ligne de contact sur le substrat [112] (figure 1.13). On a :

$$\delta W = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})r dx - \gamma dx \cos \theta^* \quad (1.4)$$

Soit à l'équilibre :

$$\cos \theta^* = r \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (1.5)$$

En utilisant l'équation de Young 1.1, on trouve :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta_{eq} \quad (1.6)$$

On peut faire plusieurs remarques sur ce calcul de l'angle apparent θ^* . La première est que la rugosité amplifie le mouillage. En effet si la surface est hydrophile, l'angle de contact de Young est inférieur à 90° , donc $r \cos \theta_{eq} > \cos \theta_{eq} > 0$. L'angle de contact apparent θ^* est donc plus faible que θ_{eq} , la surface est donc davantage hydrophile. De même, dans le cas d'une surface hydrophobe, $\theta_{eq} > 90^\circ$, donc $r \cos \theta_{eq} < \cos \theta_{eq} < 0$, et l'angle apparent est plus grand que l'angle d'équilibre ; plus la rugosité augmente, plus cet angle augmente. La rugosité permet donc d'obtenir des états d'hydrophobie inatteignables avec la seule chimie de surface, pour laquelle l'angle de contact plafonne à $\theta_{eq} = 120^\circ$. On qualifiera ces surfaces à $\theta^* \gg 120^\circ$ de superhydrophobes.

Dans le modèle de Wenzel, le liquide épouse la surface rugueuse et a donc la possibilité de s'ancrer de manière multiple aux aspérités : les angles de reculée sont très faibles et l'hystérésis alors élevée. Elle augmente avec la rugosité car le liquide s'accroche alors davantage à la surface, voire peut rester piégé dans les cavités au point que l'angle de reculée atteigne zéro. Si on revient au premier régime dans l'expérience de Dettre et Johnson (figure 1.12), l'angle d'avancée augmente avec la rugosité, ce qui a pour effet d'augmenter l'hydrophobie. On constate également que l'hystérésis est grande et qu'elle croît avec la rugosité : plus r est grand plus il y a de points d'ancrages possibles pour la ligne de contact. Ce premier régime observé correspond donc au régime décrit ici : on dira d'une goutte qui présente de telles propriétés d'angles de contact (angle d'avancée élevé, angle de reculée faible), qu'elle est en état Wenzel.

Le modèle de Wenzel doit respecter la condition $|\cos \theta^*| \leq 1$. Donc si $r \geq |1/\cos \theta_{eq}|$, l'état de Wenzel n'est plus vérifié et on devrait alors avoir, si on extrapole cette loi, $\theta^* = 0^\circ$ dans le cas d'une

surface hydrophile et $\theta^* = 180^\circ$ dans le cas d'une surface hydrophobe, ce qui n'est pas vrai expérimentalement. Il semblerait donc qu'il existe un nouvel état, d'hystérésis très faible, qui pourrait expliquer le deuxième régime observé dans l'expérience de Dettre et Johnson (figure 1.12).

Modèle de Cassie-Baxter

En 1944, A. B. D. Cassie et S. Baxter se sont intéressés aux propriétés de mouillage de substrats poreux [16]. En 1948, Cassie a étendu cette étude aux surfaces chimiquement hétérogènes [15]. Le poreux devient alors un cas particulier de ces surfaces, puisque c'est une surface composée de solide et d'air, aux propriétés chimiques bien différentes. Pour déterminer l'angle de contact apparent d'une goutte sur une surface hétérogène, on peut faire le même raisonnement que précédemment (1.4). On considère donc un petit déplacement dx de la ligne de contact du liquide sur la surface hétérogène, en décrivant cette surface comme un puzzle de deux surfaces S_1 et S_2 , ayant pour fractions surfaciques respectives ϕ_1 et $\phi_2 = 1 - \phi_1$ (figure 1.14).

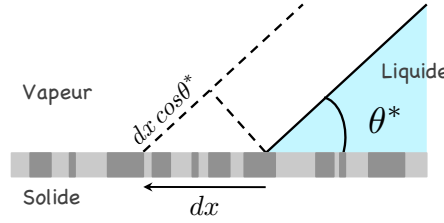


FIGURE 1.14 – Schéma de la ligne de contact d'une goutte liquide sur une surface de chimie hétérogène (gris clair : chimie 1, gris foncé : chimie 2). Si la ligne de contact se déplace d'une petite distance dx , elle crée $dx \cos \theta^*$ d'interface supplémentaire avec liquide/air.

On exprime alors le travail en jeu lors du déplacement de la ligne de contact sur dx :

$$\delta W = (\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L})\phi_1 dx + (\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L})\phi_2 dx - \gamma dx \cos \theta^* \quad (1.7)$$

Soit, à l'équilibre :

$$\cos \theta^* = \phi_1 \frac{\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L}}{\gamma} + \phi_2 \frac{\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L}}{\gamma} \quad (1.8)$$

Si on note θ_{eq1} et θ_{eq2} les angles de Young du liquide sur les deux surfaces lisses S_1 et S_2 , on trouve ainsi :

$$\cos \theta^* = \phi_1 \cos \theta_{eq1} + \phi_2 \cos \theta_{eq2} \quad (1.9)$$

Dans le cas d'un poreux, la surface S_1 est le solide d'angle θ_{eq} et la surface S_2 est l'air. On a donc $\gamma_{S_2V} = 0$, $\gamma_{S_2L} = \gamma$ et $\cos \theta_{eq2} = -1$. En remplaçant dans 1.8, on trouve :

$$\cos \theta^* = \phi_1 \cos \theta_{eq} - \phi_2 \quad (1.10)$$

On peut aussi dire que dans le cas d'un poreux fait d'un matériau hydrophobe, l'angle de contact à l'équilibre du liquide avec l'air est $\theta_{eq2} = 180^\circ$. On note l'angle de contact du liquide avec l'air θ_{eq} ($= \theta_{eq1}$), la fraction surfacique de solide ϕ_S ($= \phi_1$), ce qui implique une fraction surfacique d'air $1 - \phi_S$. En remplaçant dans 1.9, on trouve l'équation de "Cassie-Baxter" pour le cas hydrophobe :

$$\cos\theta^* = -1 + \phi_S(1 + \cos\theta_{eq}) \quad (1.11)$$

Pour des substrats couverts de piliers hydrophobes avec une densité ϕ_S faible, alors $\cos\theta^*$ est proche de -1, ce qui signifie que l'angle apparent de la goutte sur la surface est $\theta^* \sim 180^\circ$: la goutte repose alors sur le haut des piliers, et touche majoritairement de l'air. On a donc un état superhydrophobe "*fakir*" qu'on appellera aussi "*état Cassie-Baxter*" (CB). Il sera présent tant que le solide est hydrophobe, soit tant que $\theta_{eq} > 90^\circ$. Pour des fractions surfaciques de solide faibles, les gouttes sont majoritairement au contact avec de l'air, si bien que leur adhésion est très faible (comme l'est leur hystérésis). Dans l'expérience de Dettre et Johnson (figure 1.12), le régime observé pour les fortes rugosités est donc le régime de superhydrophobie où la goutte se trouve en état CB. Les angles de contact y sont élevés, autour de $150 - 160^\circ$, et l'hystérésis faible, de l'ordre de 10° . Dettre et Johnson montrent que cet état ne semble plus dépendre de la rugosité de surface, ce qui est assez naturel à imaginer puisque les gouttes ne reposent que sur le haut des reliefs.

1.3.3 Transition Cassie - Wenzel

Une goutte posée sur un substrat poreux ou rugueux peut donc avoir deux états superhydrophobes, l'un où la goutte touche le fond des rugosités (*état Wenzel*, figure 1.15a) et l'autre où elle repose sur leur sommet (*état Cassie-Baxter*, figure 1.15b). Dans l'état Wenzel, la goutte collera au substrat (hystérésis très élevée), et elle y glissera dans l'état CB (hystérésis faible). Reste à comprendre si une goutte sera dans un état ou dans l'autre quand on la pose délicatement sur une surface superhydrophobe.

Nous allons considérer des surfaces avec une rugosité modèle faite de petits plots comme schématisé sur la figure 1.15. Si les plots sont peu profonds et très espacés, on imagine que la goutte va tomber dans les textures en état Wenzel. En revanche, si les plots sont hauts, il sera plus défavorable énergétiquement pour la goutte de se déformer jusqu'au fond des textures : elle restera sur le haut des plots, en état Cassie. Il semble donc que la rugosité r ainsi que la fraction surfacique ϕ_S jouent un rôle prépondérant dans l'état que va adopter une goutte posée sur une surface superhydrophobe. Pour quantifier cette transition, on réalise un bilan d'énergie sur le bas de la goutte en contact avec les

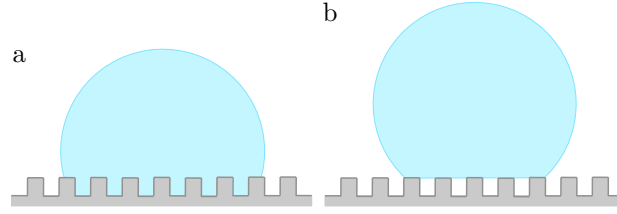


FIGURE 1.15 – Schéma de gouttes sur des surfaces superhydrophobes dont la rugosité est faite de piliers micro-métriques, en état Wenzel (a) et en état Cassie-Baxter (b). Les rugosités ne sont pas à l'échelle.

textures dans un état Cassie-Baxter, E_{CB} , et dans un état Wenzel, E_W . On a (par unité de surface) :

$$E_W = r\gamma_{SL} \quad \text{et} \quad E_{CB} = \phi_S\gamma_{SL} + (1 - \phi_S)\gamma + (r - \phi_S)\gamma_{SV} \quad (1.12)$$

Lorsque la goutte passe de l'état Cassie à l'état Wenzel, elle gagne donc une énergie

$$\Delta E = E_{CB} - E_W \quad (1.13)$$

En remplaçant les énergies de 1.13 par 1.12, et en utilisant les équations 1.6 et 1.11, on trouve :

$$\Delta E = \gamma(\cos\theta_W - \cos\theta_{CB}) \quad (1.14)$$

où θ_W et θ_{CB} les angles de contacts apparents de la goutte sur la surface en état Wenzel et Cassie-Baxter. Dans le cas où $\cos\theta_W < \cos\theta_{CB}$, l'état énergétiquement favorable est l'état Cassie, et c'est l'état Wenzel dans le cas contraire [10, 70]. Nous pouvons de façon plus générale tracer un diagramme de phase de ces états (figure 1.16).

Les états stables correspondent aux parties marquées des droites du diagramme [52, 76]. La transition d'un état vers l'autre a donc lieu à l'intersection de ces deux parties, pour $\cos\theta_{eq} = -1/r$ et $\cos\theta^* = -1 + \phi_S$. Les parties en pointillés indiquent des états métastables [44, 71]. Il est en effet possible (et fréquent) d'avoir une goutte en état Cassie alors que son état stable est l'état Wenzel. Elle peut alors tomber en état Wenzel avec des petites perturbations. Cet état métastable peut être rencontré dans le cas où l'énergie de la goutte en état Cassie est plus faible que la barrière d'énergie à franchir pour déformer l'interface eau/air sous la goutte de l'état 1 à l'état 2 (figure 1.16b). Cette barrière correspond au coût énergétique lié à la création d'interface eau/air pour permettre au liquide de trouver le fond des textures. Il devient alors plus favorable énergétiquement pour le liquide de s'étaler plutôt que de conserver une interface eau/air dans l'état 3 : la goutte tombe alors en état Wenzel avec $E_W < E_{CB}$, énergie de la goutte à l'état CB initial. Cas beaucoup plus rare, il est sans doute également possible d'avoir une goutte en état Wenzel même si l'état le plus stable est

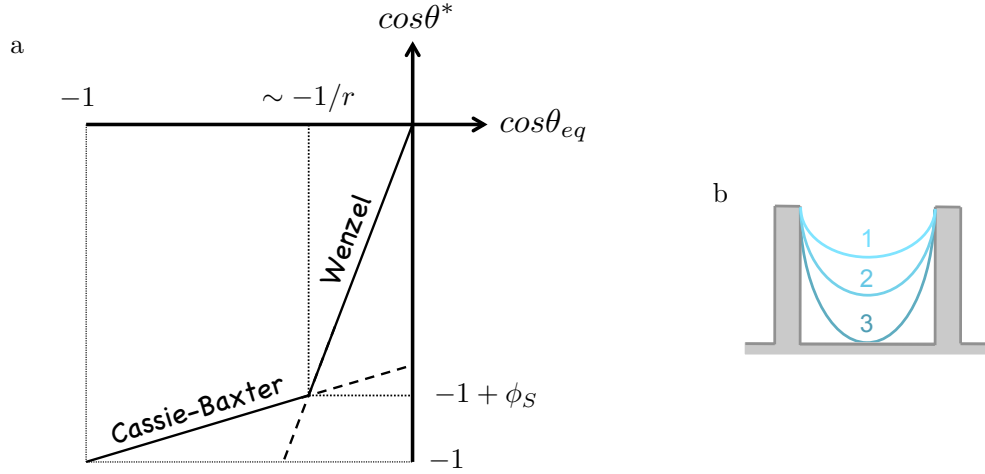


FIGURE 1.16 – a. Diagramme de phase des différents modèles de superhydrophobie Wenzel (équation 1.6) et Cassie-Baxter (équation 1.11). Les pentes des droites sont respectivement r et ϕ_S . b. Schéma explicatif de la barrière d'énergie à franchir pour passer d'un état CB à un état Wenzel. L'état 3 correspond au moment où l'interface eau/air touche le fond des textures.

l'état Cassie. Pour cela il est alors nécessaire de fournir à la goutte une énergie supplémentaire, par exemple cinétique.

La communauté scientifique s'est récemment intéressée au passage d'un état à l'autre en utilisant des propriétés originales soit du matériau, soit du liquide, et en appliquant un stimulus extérieur au système substrat/goutte [11, 49, 108]. Une étude plus approfondie est menée au chapitre 4. De manière plus classique, la transition Cassie - Wenzel peut être déclenchée par l'évaporation d'une goutte posée sur la surface superhydrophobe [69, 81, 105], par presse [76], ou en faisant impacter la goutte sur le substrat [51].

1.3.4 Mouillage dynamique

Dans la nature, les gouttes sont rarement posées délicatement sur une surface, la plupart du temps elles y arrivent avec une vitesse non nulle, comme les gouttes de pluie par exemple. Or nous venons de voir qu'une goutte dont l'état stable est l'état Cassie ou fakir au repos, peut tomber en état Wenzel si on lui fournit une énergie supplémentaire, par exemple cinétique. Il est donc naturel de penser qu'une goutte impactant une surface superhydrophobe aura une dynamique de mouillage particulière.

Le premier à observer les impacts de gouttes sur des surfaces solides (et liquides) a été A. M. Worthington, à la fin du XIX^e siècle [114, 115]. Il a noté que lors d'un tel événement peuvent surgir des éclaboussures, et que sur certaines surfaces couvertes de suie pouvaient avoir lieu des rebonds partiels. En 1958, G. S. Hartley et R. T. Brunskill notent des rebonds de gouttes impactant des

feuilles d'arbre [37], propriété qu'ils attribuent à la présence d'une micro-rugosité non mouillante à la surface de ces feuilles. Ils remarquent aussi que les petites gouttes ne rebondissent pas.

Plus récemment, les impacts de gouttes sur les surfaces superhydrophobes ont été étudiés par Denis Richard [85, 84], Denis Bartolo [7, 6] et Mathilde Reyssat [82], puis par d'autres [24]. On considère ici des impacts de gouttes non visqueuses (en général de l'eau), de rayon R , arrivant sur la surface avec une vitesse V . L'énergie cinétique de la goutte est en grande majorité transmise en énergie de surface, car la dissipation visqueuse est négligeable : le nombre de Reynolds $Re = \rho V R / \eta$ comparant énergie cinétique et dissipation visqueuse vaut environ 1000 pour une goutte millimétrique de viscosité η arrivant à 1 m.s^{-1} sur une surface hydrophobe. Une telle goutte peut donc rebondir après impact. Hartley et al. avaient remarqué que les petites gouttes ou celles impactant une feuille à faible vitesse, ne rebondissent pas. Dans ce cas en effet, il se peut qu'une partie de l'énergie soit stockée via l'hystérésis d'angle de contact en énergie d'adhésion. Pour une goutte de rayon R présentant une hystérésis $\Delta \cos \theta$, cette énergie est de la forme $\gamma R^2 \Delta \cos \theta$. La goutte rebondira donc si cette énergie est inférieure à l'énergie cinétique $\rho R^3 V^2$. Des gouttes arrivant avec une vitesse $V < \sqrt{\gamma \Delta \cos \theta / \rho R}$ ne rebondiront pas. Pour une goutte millimétrique, cela correspond à une vitesse de quelques centimètres par seconde, très faible, puisqu'elle correspond à une hauteur H de chute de quelques millimètres (pour une goutte en chute libre, $V = \sqrt{2gH}$). De même, à vitesse d'impact V fixée, seules les gouttes de rayon $R > \gamma \Delta \cos \theta / \rho V^2$ rebondiront, c'est-à-dire typiquement $R > 72.10^{-3} / 10^3.1^2 \approx 100 \text{ }\mu\text{m}$, ce qui correspond aux observations de Hartley et Brunskill.

On peut néanmoins se demander ce qui se passe si une goutte millimétrique, lâchée à quelques centimètres de hauteur, impacte une surface superhydrophobe. On est dans le régime où $V > \sqrt{\gamma \Delta \cos \theta / \rho R}$, où les gouttes censément rebondissent. Mais est-ce toujours le cas ?

Expérience

L'expérience est due à Mathilde Reyssat [82, 80]. On filme l'impact d'une goutte d'eau de rayon 1.2 mm sur une surface superhydrophobe à piliers cylindriques de diamètre $2b = 2.5 \text{ }\mu\text{m}$ et de hauteur $h = 10 \text{ }\mu\text{m}$, et disposés en réseau carré de pas $d = 10 \text{ }\mu\text{m}$. Dans un premier temps, la goutte frappe la surface avec une vitesse $V = 1 \text{ m.s}^{-1}$ (figure 1.17). L'expérience est filmée à la caméra rapide, avec un éclairage par transmission.

La goutte d'abord s'étale puisque son énergie cinétique est supérieure à son énergie de surface : le nombre de Wéber $We = \rho V^2 R / \gamma$ qui compare ces deux énergies, γ étant la tension de surface de l'eau et ρ sa densité, vaut ici 15. Ceci explique aussi, une fois le liquide recomposé, sa forme de quille et l'expulsion d'une goutte satellite, étudiées par D. Richard [84]. Toutefois l'énergie cinétique est plus faible qu'avant rebond, une partie de cette énergie étant transmise en énergie de surface au

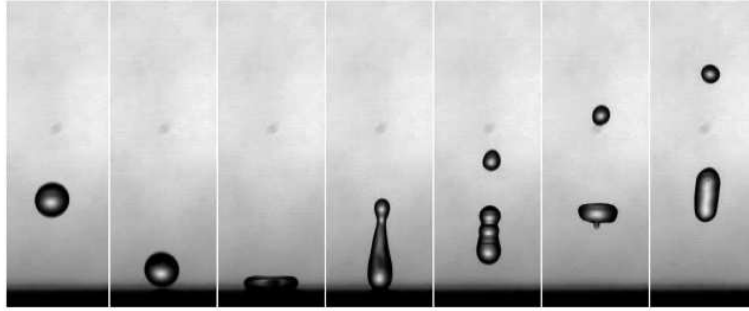


FIGURE 1.17 – Chronophotographie de l’impact d’une goutte d’eau de rayon $R = 1.2$ mm sur une surface superhydrophobe à piliers. La goutte arrive à vitesse $V = 1 \text{ m.s}^{-1}$. Le temps qui sépare chacune des images vaut 5 ms. La goutte se fragmente mais rebondit entièrement.

décollage : la vitesse de la goutte après rebond est (nettement) plus faible qu’avant. Suite au rebond complet de la goutte sur la surface, cette dernière est alors laissée sèche et propre. C’est ainsi que des gouttes de pluie impactant une feuille de lotus la nettoient.

On peut être tenté d’augmenter la vitesse d’impact V , pour voir si cela change le comportement pendant le rebond. On lâche une goutte légèrement plus haut que précédemment, on fait ainsi croître la vitesse d’impact à $V = 1.2 \text{ m.s}^{-1}$, et on suit le comportement du liquide à la caméra rapide (figure 1.18).

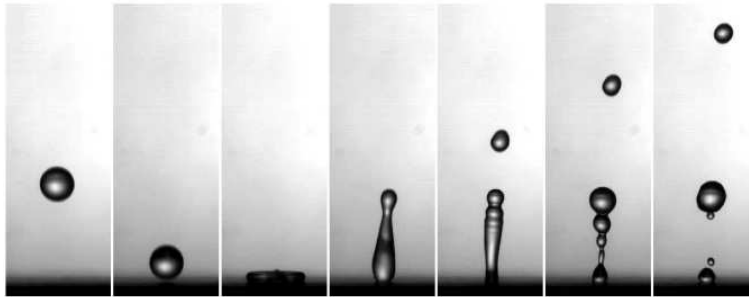


FIGURE 1.18 – Chronophotographie de l’impact d’une goutte d’eau de rayon $R = 1.2$ mm sur la même surface superhydrophobe que sur la figure 1.17. La goutte arrive avec une vitesse $V = 1.2 \text{ m.s}^{-1}$. Le temps qui sépare chaque image vaut 5 ms. La goutte ne rebondit que partiellement, laissant derrière elle un satellite piégé dans la texture.

Les quatre premières images de la chronophotographie sont sensiblement les mêmes que pour l’impact à $V = 1 \text{ m.s}^{-1}$. Mais on remarque que la goutte ne rebondit pas entièrement, une partie reste piégée sur la surface : on parle de rebond partiel. Cette partie piégée est plantée en état Wenzel dans les piliers de la surface superhydrophobe. Une partie du liquide a donc transité de l’état Cassie à un état planté, grâce à l’énergie cinétique du liquide. Le reste du rebond en est fortement modifié : la goutte satellite est toujours éjectée, mais le fragment principal se déstabilise en plusieurs petites perles.

Il existe donc, pour une surface donnée, une vitesse d'impact critique V^* donnée, à partir de laquelle on observe une transition pour une partie de la goutte de l'état Cassie-Baxter à l'état Wenzel, et donc un rebond partiel et modifié pour le reste du liquide. Pour des vitesses d'impact $V < V^*$, le rebond sera total, la goutte restant en état Cassie pendant l'impact. M. Reyssat a montré que la vitesse critique d'empalement V^* augmente avec la hauteur des piliers, toutes choses égales par ailleurs. Il est en effet naturel d'imaginer qu'une goutte impactant une surface aura d'autant plus de facilité à explorer le fond des textures qu'elles sont moins profondes.

Origine(s) de la vitesse critique d'empalement V^*

Nous cherchons ici à comprendre l'existence de la vitesse critique d'empalement. Considérons dans un premier temps une surface superhydrophobe dont les textures sont des piliers de hauteur h inférieure à la distance l qui les sépare. Lors de l'impact, l'interface eau/air sous la goutte va se déformer vers le bas en s'appuyant sur le haut des piliers (figure 1.19). L'amplitude de cette déformation dépend de la vitesse d'impact V : plus la goutte arrive avec une énergie cinétique élevée, plus l'interface va se déformer. Il y a donc compétition entre pression hydrodynamique, qui tend à déformer l'interface eau/air vers le fond des textures, et pression de Laplace, qui résiste à la création d'une interface plus grande.



FIGURE 1.19 – Schémas de l'interface eau/air sous une goutte frappant une surface superhydrophobe à piliers de hauteur h à $V < V^*$ (gauche) et $V \approx V^*$ (droite). δ indique la profondeur de l'interface à partir du haut des piliers. On est dans la limite où la hauteur h des piliers est inférieure à la distance l qui les sépare.

La pression de Laplace a pour expression γC , où C est la courbure de l'interface. Or C , pour des déformations pas trop grandes ($\delta < l$), peut être écrite :

$$C \sim \frac{\delta}{l^2} \quad (1.15)$$

Cette expression permet de déduire la courbure des interfaces sous-jacents pour une goutte (de rayon R) posée, à l'équilibre. L'égalité des courbures donne en loi d'échelle $\delta \sim l^2/R$, une quantité en général très inférieure à l . Ceci justifie alors la représentation plane de l'interface eau/air sous la goutte posée en état Cassie-Baxter sur la figure 1.15.

La pression de Laplace correspondant à 1.15 a pour expression :

$$P_\gamma \sim \gamma \frac{\delta}{l^2} \quad (1.16)$$

Quant à la pression dynamique, elle est de la forme :

$$P_{hydro} \sim \frac{1}{2} \rho V^2 \quad (1.17)$$

où ρ est la masse volumique de l'eau. Lorsque la vitesse d'impact V atteint la vitesse critique d'empalement V^* , l'interface eau/air touche le fond des textures ($\delta = h$), et on a :

$$\frac{1}{2} \rho V^{*2} \sim \gamma \frac{h}{l^2} \quad (1.18)$$

Reyssat a fait varier la hauteur des piliers et a montré que l'évolution de ρV^{*2} en fonction de $\gamma h/l^2$ est linéaire, avec un coefficient d'ajustement de 0.05, loin de l'unité [80], et ceci, même pour des hauteurs de pilier supérieures à l . Ceci est surprenant car pour des piliers séparés d'une distance l , la courbure minimale que peut atteindre l'interface eau/air soutenue par ces piliers, est $C = 1/l$. Donc on se serait attendus à voir, à partir du moment où $h \approx l$, une vitesse critique d'empalement indépendante de la hauteur des piliers, alors que les données montrent V^{*2} continuant à augmenter linéairement avec h . Ceci s'explique peut-être par le fait que pour un mouillage quasiment nul, soit un angle de contact de l'eau sur la surface très élevé, la ligne de contact reste accrochée sur le haut des piliers (figure 1.20). On peut imaginer que l'interface eau/air prend une forme parabolique, de courbure en son sommet h/l^2 , si bien qu'on retombe sur les mêmes expressions que précédemment.

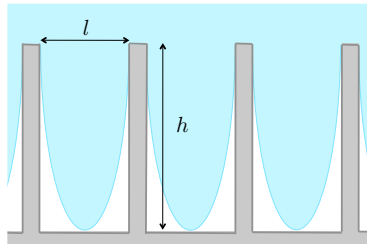


FIGURE 1.20 – Schéma hypothétique de l'interface eau/air sous la goutte impactant la surface superhydrophobe à piliers de hauteur h avec une vitesse $V \approx V^*$. Ici la hauteur h des piliers est supérieure à la distance l qui les sépare, les piliers ont un fort rapport d'aspect, et la ligne de contact est supposée se reposer sur le haut des piliers.

Ces observations diffèrent de celles de D. Bartolo et al [6]. Leurs surfaces sont faites de plots en PDMS, formant un réseau triangulaire de pas p . En faisant impacter des gouttes avec des vitesses V croissantes, ils observent un premier régime où la pression hydrostatique critique d'empalement

ρV^{*2} croît linéairement avec la hauteur, comme vu par M. Reyssat et al. (figure 1.21). Mais à partir d'une hauteur de piliers de l'ordre de la distance entre plots, la vitesse critique d'impact semble ne plus varier avec la hauteur des piliers. Leur explication est que pour des grandes hauteurs h , lorsque $V = V^*$, l'interface eau/air forme avec la surface des piliers un angle de contact supérieur à l'angle d'avancée θ_a de l'eau sur cette surface. La ligne de contact se met donc à descendre le long des piliers, et l'imprégnation des textures se fait alors par cette dynamique de mouillage, et non plus par une interface qui touche le fond des textures en premier, comme décrit plus haut.

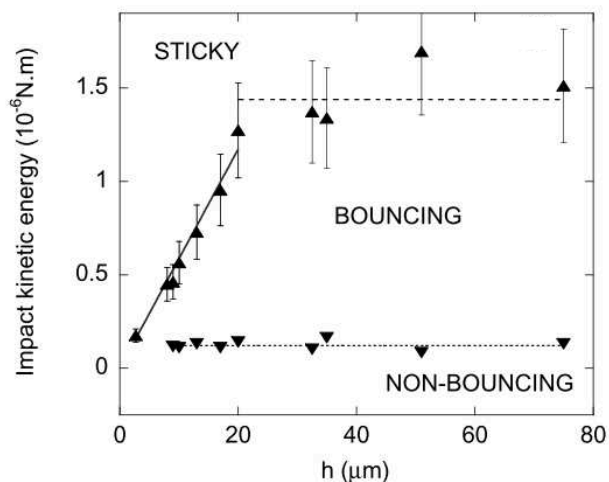


FIGURE 1.21 – Energie cinétique de la goutte d'eau impactant une surface superhydrophobe en PDMS, en fonction de la hauteur h des piliers. Ce graphique est tiré de [6].

Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que les piliers, dans cette seconde étude, sont en PDMS alors que ceux de M. Reyssat et al. sont gravés dans du silicium. Les surfaces en PDMS sont obtenues en moulant des puits (négatif des piliers) avec l'élastomère. Dans ce cas, les piliers ressortent légèrement arrondis, alors que ceux gravés dans du silicium ont un dessus très anguleux. Ceci permet de justifier un accrochage plus fort de la ligne de contact sur le dessus des piliers dans le cas de M. Reyssat et al., et une déformation de l'interface serait alors moins coûteuse en énergie, alors que le glissement de la ligne de contact le long des piliers arrondis serait plus favorable dans le cas de D. Bartolo et al.

Ces observations divergentes montrent que la dynamique de mouillage d'une goutte impactant une surface superhydrophobe est toujours assez mal comprise et reste aujourd'hui un sujet de recherche très actif. Nous y reviendrons dans le dernier chapitre, où nous discuterons de l'influence de la viscosité d'une goutte frappant une surface superhydrophobe, un sujet non couvert dans ces premières études.

Chapitre 2

Les tribulations de l'argyronète aquatique

Sommaire

2.1	Une araignée pas comme les autres	28
2.1.1	Plastron	28
2.1.2	Des poils poilus	30
2.1.3	Nid en bulle	32
2.1.4	Tribulations au ralenti	34
2.2	Argyronète de laboratoire : la biboule	36
2.2.1	To bulle or not to bulle	37
2.2.2	Optimisation	39
2.2.3	Modèle	44
2.2.4	Plongeon de la biboule	47
2.2.5	Biboule à pattes	49
2.3	Discussion	51
2.4	Clin d'oeil	52

Ce travail a été mené avec Guillaume Dupeux et Keyvan Piroird, avec la participation de Daniel Asselineau.

L'argyronète aquatique a tout d'une araignée terrestre, en particulier sa structure et son mode respiratoire, mais elle a la particularité de vivre constamment sous l'eau. Afin de respirer de l'oxygène gazeux, son abdomen superhydrophobe est recouvert d'un mince film d'air, d'où son aspect argenté (*argyros*, à l'origine de son nom latin *Argyroneta*) : il est superhydrophobe. La tête et les pattes, elles, sont mouillées, elles sont hydrophiles. Pour vivre durablement sous l'eau, l'argyronète se construit un nid d'air, sous forme de cloche qu'elle coince sous les végétaux (d'où son nom anglais de *diving-bell spider*), à l'aide de sa toile. Elle va chercher cet air à la surface, le capture sous forme de bulle qu'elle achemine et incorpore à sa cloche. Nous nous intéressons au couplage des propriétés

superhydrophobes de l'abdomen avec la dynamique des cavités créées lorsque l'araignée quitte les interfaces air/eau.

2.1 Une araignée pas comme les autres

2.1.1 Plastron

Nous avons vu dans le premier chapitre, qu'une des propriétés remarquables d'un corps superhydrophobe est d'être aérophile : plongé dans un bain d'eau, il est couvert d'un film d'air qui lui donne un aspect argenté (figure 2.1). La plupart du temps, ces films ne durent que quelques jours, comme par exemple pour la plante *Salvinia* [17] ou pour le dytique chez les insectes [47], qui emporte l'air sous ses élytres. Dans ces deux cas, la capacité à emmener un film d'air est un mode de survie en cas d'immersion.



FIGURE 2.1 – *Notonecta Glauca* en position de repos sous la surface de l'eau. Ses élytres superhydrophobes sont couvertes d'un mince film d'air, leur donnant un aspect argenté. Image tirée de [17].

Certains organismes ont la particularité de pouvoir tirer un film d'air ou une bulle emportés sous l'eau, sur une période de quelques jours à quelques mois. Il s'agit d'insectes qui vivent une partie de leur vie sous l'eau, comme par exemple le *Notonecta Glauca* [63]. En 1915, Ege [29] a été le premier à confirmer que ces films d'air avaient une fonction de réservoir pour permettre à ces insectes de respirer : ce type de respiration est appelée *respiration plastronique*. Dans les années 50, Thorpe et Crisp [101, 99, 100, 98] ont apporté davantage d'explications sur ce mécanisme respiratoire, et en particulier sur le rôle éventuel des structures plastroniques, en s'appuyant sur l'étude de l'insecte *Aphelocheirus*. Mais il faut attendre l'arrivée du microscope électronique à balayage (MEB) pour enfin visualiser les structures, souvent des poils, qui piègent l'air de sorte à ce que l'eau ne touche pas le corps de l'insecte ou ses ailes mais ne repose que sur le dessus de ceux-ci [41, 39]. Le film d'air qui recouvre ces parties du corps a donc une épaisseur de l'ordre de la profondeur des textures (quelques centaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres). Les observations au MEB ont aussi pu révéler que ces insectes respirent l'oxygène gazeux contenu dans le film d'air, grâce à

de petites ouvertures appelées *spirales*, souvent situées sur le thorax [42].

Les surfaces capables de retenir un film ou une bulle d'air peuvent alors être classées en deux catégories : celles dont le film est compressible et celles dont le film est incompressible [77]. Dans le premier cas, les structures jouent le rôle de "branchies physiques" : quand l'insecte respire le dioxygène présent dans la bulle qu'il a tiré à la surface, la pression partielle en O_2 y diminue et celle en diazote augmente. Du diazote se dissout alors dans l'eau, ce qui a pour conséquence une diminution du volume de la bulle. La vitesse de diffusion du dioxygène dissous dans l'eau vers la bulle dépend des différentes pressions partielles, et de la taille de l'interface eau/air. La durée de vie de la bulle dépend donc de sa taille initiale, du débit de consommation de dioxygène par l'insecte, et de la profondeur de la bulle : ces paramètres déterminent la fréquence à laquelle l'insecte doit renouveler sa bulle. Certains animaux adoptent des stratagèmes pour s'opposer à cette contrainte. C'est ainsi que le *Notonecta Glauca* n'utilise qu'une petite partie du dioxygène gazeux présent dans sa bulle, afin de nourrir dans un premier temps son hémoglobine. La pression partielle en O_2 dans la bulle diminue donc, jusqu'à atteindre une valeur critique pour laquelle l'insecte utilise alors le dioxygène stocké dans l'hémoglobine. Les pressions partielles dans l'air restent alors stables, et la bulle garde donc un volume constant, permettant ainsi au *Notonecta Glauca* de maintenir une profondeur de nage constante [63].

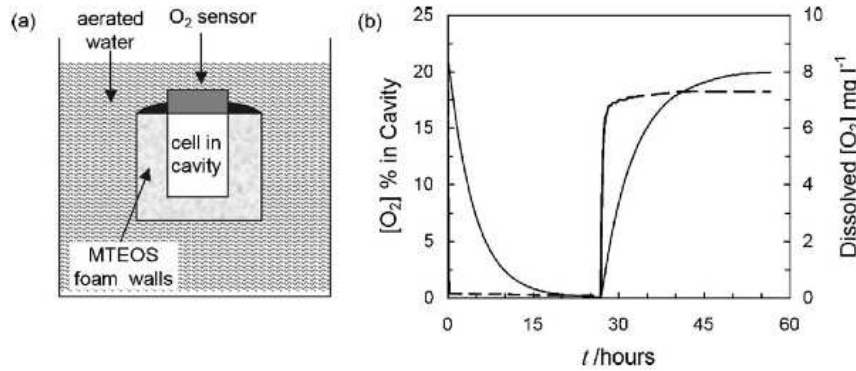


FIGURE 2.2 – a. Schéma de l'expérience de Shirtcliffe et al. : membrane avec une cavité immergée dans un bain d'eau enrichie en O_2 . Ils mesurent la quantité de dioxygène présent dans l'air contenu dans la cavité avec un détecteur (b) en fonction de la concentration en O_2 présente artificiellement dans le bain. Figure tirée de [95].

De manière générale, si les pressions partielles sont telles que l'insecte n'a pas besoin de renouveler sa bulle, le film d'air est alors appelé *plastron*, et est capable de supporter de grandes pressions. L'existence de ce *plastron* intéresse de nombreux physiciens : en 2008, Flynn et al. [31] ont proposé une modélisation de cet effet, pour déterminer quelle était la profondeur et les conditions hydrodynamiques les plus favorables à la vie des insectes ayant une respiration plastronique. Expérimentalement, Shirtcliffe et al. [95] ont mis au point une membrane artificielle biomimétique

superhydrophobe, fabriquée par des techniques sol-gel, capable d'emprisonner de l'air sous l'eau. Ils ont montré que si la concentration en dioxygène dissous dans le bain d'eau était augmentée, celle contenue dans la bulle d'air piégée au coeur de la membrane immergée augmentait également (figure 2.2). Ils ont ainsi démontré la capacité de leur système à extraire du dioxygène dissous dans l'eau. Un tel système biomimétique pourrait être utilisé par exemple comme moteur pour de petits objets aquatiques [31].

L'argyronète aquatique est la seule espèce d'araignée à vivre toute sa vie sous l'eau [91, 93]. Les propriétés de surface de son corps sont donc bien particulières : son abdomen (figure 2.3a) et la partie ventrale de son céphalothorax (figure 2.3b) sont superhydrophobes - ou supéraérophiles. Nous avons donc cherché à comprendre la cause de cette superhydrophobie, et à visualiser la structure de la surface de ces parties du corps. Comme nous venons de le voir, ces propriétés lui permettent d'emporter un film d'air sous l'eau, dont elle respire le dioxygène gazeux. Mais l'argyronète construit aussi une cloche d'air sous l'eau, dont nous allons discuter l'élaboration.



FIGURE 2.3 – *Argyroneta aquatica* - l'abdomen a un diamètre d'environ 3 mm - a. Vue de l'araignée de dos. Les pattes et la tête sont hydrophiles, donc mouillées. L'abdomen superhydrophobe est recouvert d'un film d'air, appelé plastron, ce qui lui confère un aspect argenté - b. Vue du dessous de l'araignée : les parties ventrale de l'abdomen et du céphalothorax sont aussi couvertes d'un film d'air.

2.1.2 Des poils poilus

Christine Rollard, du Museum d'Histoire Naturelle, nous a gracieusement donné deux argyronètes aquatiques femelles, sans vie, conservées dans un bain d'éthanol. Ces araignées mesurent environ 1.5 cm, avec un abdomen de 3 mm de diamètre. De manière générale, les argyronètes mesurent entre 1 et 2 cm, avec des largeurs d'abdomen comprises entre 2 et 5 mm. Après une opération délicate de séchage, nous avons pu les observer au Microscope Electronique à Balayage. Nous n'avons pas eu besoin de recouvrir l'araignée d'or, car elle était déjà suffisamment conductrice. Comme on s'y attend, l'abdomen et la partie ventrale du céphalothorax de l'argyronète aquatique sont recouverts de structures, qui prennent ici la forme de poils (figure 2.4a et c). L'observation de la jonction entre

la tête et l'abdomen (figure 2.4b) nous confirme que ce sont ces poils qui sont responsables de la superhydrophobie de ces parties du corps car la tête, qui est hydrophile, en est dépourvue.

En augmentant le grossissement, on peut examiner le détail d'un poil (figure 2.4d). Les poils de l'abdomen et de la partie ventrale du céphalothorax de l'argyronète sont poilus ! On retrouve une double structure caractéristique des surfaces superhydrophobes présentes dans la nature, comme vu au Chapitre 1. Les poils primaires de l'araignée font environ $5\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre et quelques centaines de micromètres de long, ils sont appelés *setae*. Les poils secondaires qui décorent ces poils sont plus petit d'un ordre de grandeur, d'une centaine de nanomètres de diamètre, et d'une dizaine de micromètres de long, et sont appelés *microtrichia*. On peut d'ailleurs remarquer qu'ils sont tous orientés dans une même direction, ce qui nous rappelle l'orientation des poils des pattes du gerris [33] (figure 1.2).

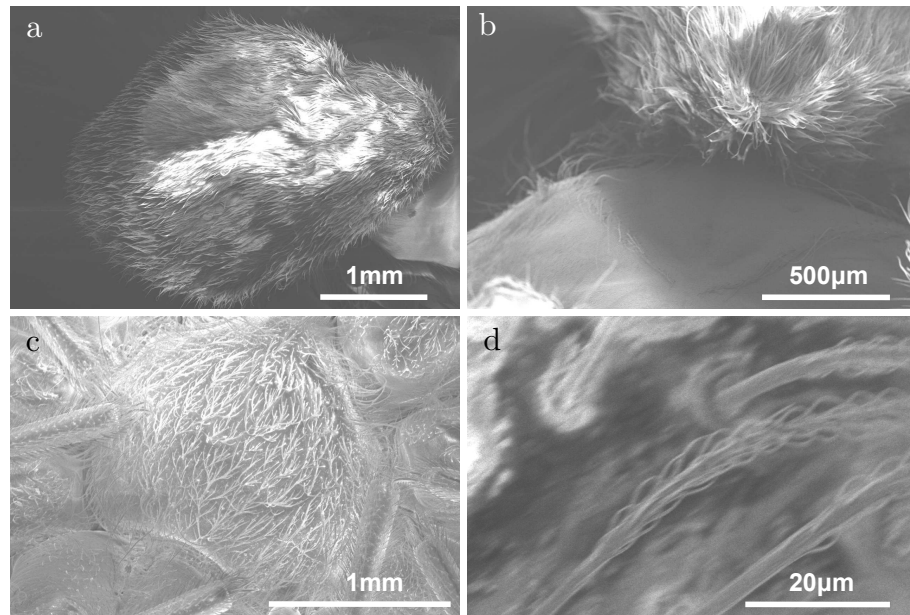


FIGURE 2.4 – Images de microscopie électronique à balayage - a. Abdomen poilu d'une argyronète aquatique d'environ 3 mm de largeur et de 5 mm de longueur b. Jonction entre la tête et l'abdomen de l'araignée. La tête est quasiment lisse alors que l'abdomen est très poilu - c. Partie ventrale du céphalothorax (sous la jonction tête abdomen), elle aussi recouverte de poils, identiques à ceux de l'abdomen d. Grossissement d'un poil de l'abdomen, d'environ $5\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre (*setae*). Ce poil est lui-même décoré de *microtrichia* d'un diamètre de quelques centaines de nanomètres et d'une longueur d'environ $10\text{ }\mu\text{m}$.

Les poils sont sans doute recouverts d'un matériau hydrophobe (comme une cire) pour rendre l'abdomen superhydrophobe, mais nous n'avons pas testé ici cette composition chimique de surface. Les textures à double échelle sont fréquentes dans la nature (feuille de lotus, yeux de moustiques, etc.), et en particulier chez les insectes aquatiques : Balmert et al. [3] ont montré expérimentalement que les *setae* étaient responsables de la superhydrophobie, et donc de l'aérophilie des parties du

corps des insectes qui en étaient recouvertes, et que les microtrichia, plus fines et plus courtes, assuraient la persistance du film d'air. Selon les espèces, ces deux types de poils ont des tailles variables, mais de manière générale plus ils sont denses, plus ces propriétés sont amplifiées. Or la densité des poils de l'araignée est d'environ 2500 mm^{-2} pour les setae, et 4.10^4 mm^{-2} pour les microtrichia, ce qui est assez faible d'après les critères de Balmert et al. : le film d'air entraîné par l'araignée aura donc une persistance de quelques jours seulement, d'où la nécessité de construire un nid plus pérenne.

2.1.3 Nid en bulle

Grâce à son abdomen poilu, l'argyronète aquatique est non seulement couverte d'un film d'air dont elle peut respirer le dioxygène gazeux, mais elle peut aussi entraîner des bulles d'air d'un volume conséquent depuis la surface de l'eau, pour ensuite les déposer sous des végétaux pour se construire un nid. Ce sont surtout les femelles argyronètes, plus petites que les mâles, qui construisent le nid. L'argyronète aquatique est d'ailleurs la seule espèce d'araignée où le mâle est plus grand que la femelle, cette différence est due à une sélection naturelle différente en milieu aquatique que sur la terre [90]. Les mâles ont en effet les pattes plus longues et le corps plus allongé et ils endossent le rôle de chasseurs. Ils doivent donc être plus mobiles, alors que sur terre un critère pour être un bon chasseur est d'être plus léger. Ils peuvent aussi construire des nids, mais ils sont moins efficaces dans cette opération car soumis à une poussée d'Archimède plus grande que les femelles.

Pour construire son nid, l'argyronète doit d'abord aller chercher une bulle d'air à la surface de l'eau (figure 2.5). Pour ce faire, elle nage jusqu'à la surface, puis se retourne de sorte à positionner l'extrémité de son abdomen dans l'air et le reste de son corps dans l'eau. Elle replie ensuite ses pattes arrières vers sa tête puis les déplie énergiquement et se propulse rapidement vers le fond : elle emporte avec elle une bulle d'air dont le volume est proche de celui de son abdomen. La vitesse de propulsion mesurée à partir de trois films à notre disposition [96, 78], pris à 25 images par secondes, est de $8.0 \pm 2.5 \text{ cm.s}^{-1}$. Ces mesures sont peu précises mais donnent une idée de la rapidité à laquelle l'araignée quitte la surface.



FIGURE 2.5 – Chronophotographie de la prise de bulle de l'argyronète à la surface air/eau. Tirées d'un film à 25 images par secondes, sur Youtube [96].

L'argyronète achemine ensuite cette bulle vers l'endroit où elle a décidé de faire son nid. Elle la coince sous des végétaux pour éviter qu'elle ne remonte à la surface, et la stabilise grâce à sa toile hydrophile : elle a créé sa cloche (figure 2.6). Elle fait de nombreux allers-retours jusqu'à ce que son nid soit assez gros. Pour y déposer une nouvelle bulle, elle y entre complètement, puis le quitte lentement de sorte à entraîner le moins d'air possible. En analysant cinq films de sortie de cloche [78], pris à 25 images par secondes, nous avons mesuré que l'araignée sort de son nid avec une vitesse comprise entre 1 et 3 cm.s^{-1} . Cette vitesse est donc inférieure, d'un facteur compris entre 3 et 10, à la vitesse d'entraînement à la surface extraite plus haut, lui permettant ainsi de laisser l'air amené dans la cloche. À chaque étape de dépôt, elle tisse un peu plus de toile avec l'extrémité de son abdomen.

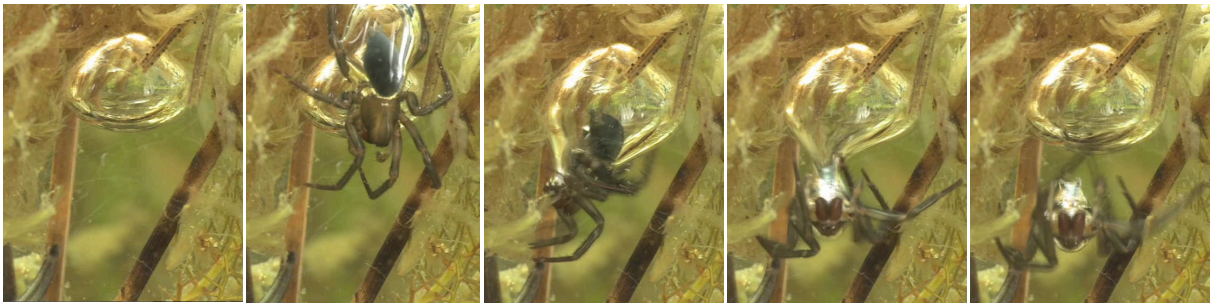


FIGURE 2.6 – Chronophotographie du relargage de la bulle d'air dans la cloche. Ces images sont issues d'un film à 25 images par secondes, et tirées de rushs que nous a gracieusement donné M. Lanceau, qui travaille avec le Museum d'histoire naturelle [78].

La cloche doit être assez grosse pour que l'argyronète femelle puisse y manger - elle se nourrit de petits poissons ou de vers, s'y reproduire et y pondre ses oeufs. Cette cloche a d'ailleurs une structure assez particulière, une sorte de maison à deux étages, dont l'étage du dessus, délimité par de la toile, est le berceau. Elle a donc besoin d'une plus grosse cloche que les mâles, ce qui implique davantage d'allers-retours à la surface. Sa plus petite taille est donc sûrement le résultat d'une adaptation pour minimiser les efforts en réduisant la poussée d'Archimède à laquelle elle est soumise quand elle capture une bulle [90].

La fréquence à laquelle l'argyronète doit renouveler l'air de sa cloche dépend de la saison, qui régit la pression partielle en dioxygène dans l'eau [93]. En hiver, elle peut rester quelques mois sans renouveler l'air - heureusement puisque les mares sont souvent gelées, alors qu'en été elle devra renouveler l'air au moins une fois par semaine. Cette araignée vit dans de nombreux pays d'Europe, en Asie et en particulier au Japon, dans des eaux dormantes claires, et pourvues de végétaux - mares, lacs, étangs.

2.1.4 Tribulations au ralenti

Les films ci-dessus ne sont pas très résolus en temps : ils sont obtenus à 25 images/sec alors qu'une prise de bulle à l'air libre ne dure qu'une centaine de millisecondes. Nous avons donc ressenti le besoin de filmer les acrobaties de l'argyronète aquatique à la caméra rapide, pour observer ses mouvements en détail et au ralenti, et identifier un rôle éventuel des pattes. Par chance, nous sommes entrés en contact avec M. Daniel Asselineau, passionné de la vie aquatique dans les eaux calmes, et de ces petites bêtes en particulier... qu'il élève dans un étang de son jardin, à Orsay ! Et c'est très gracieusement qu'il a proposé de nous en prêter quelques unes pour les filmer à l'arrivée des beaux jours, après qu'elles sont sorties de leur hibernation. D. Asselineau est arrivé avec quatre araignées. Nous avons préparé un aquarium mince, qui confine l'araignée dans la profondeur de champ de la caméra. Il est indispensable d'y mettre des plantes, afin de reproduire le milieu naturel des araignées et de leur servir de support pour tisser leur toile, nécessaire pour leurs déplacements et pour coincer la cloche d'air. Après un quart d'heure d'attente, trois des quatre araignées ont commencé à tirer des bulles de la surface et à fabriquer une cloche. Nous avons donc pu les filmer à la caméra rapide, éclairées par transmission.

Capture d'une bulle

Au moment de la prise de bulle, l'araignée est tête en bas, avec l'extrémité de son abdomen à l'air, juste assez haut pour que le film d'air communique avec l'air au-dessus (figure 2.7 1^{re} image). L'abdomen occupe alors une petite cavité qui déforme la surface de l'eau, à cause du non-mouillage. Il apparaît d'ailleurs plus petit qu'il n'est réellement, du fait du dioptrisme eau/air. Dans la position initiale, on voit également que les deux paires de pattes avant de l'araignée reposent sur des végétaux et sur sa toile, non visible dans les films mais perceptible à l'oeil nu. La troisième paire de pattes est, elle, posée sur le dessus de l'abdomen, à l'interface eau/air du film d'air qui le recouvre. La dernière paire est à moitié dans l'air, où les pattes se rejoignent pour former comme un anneau. Sur la deuxième image de la figure 2.7, l'araignée commence à abaisser cet anneau de sorte à favoriser la cavité d'air. Ensuite, la paire de pattes qui était sur l'abdomen part vers l'anneau, sans doute pour stabiliser la cavité qui est en train d'être étirée. Pendant ce temps, l'abdomen recule légèrement de sorte à agrandir aussi la cavité (figure 2.7 3^e, image). Puis cette dernière se pince et on voit les pattes arrières qui en délimitent l'extrémité, la troisième paire la stabilisant à mi-chemin (figure 2.7, 4^e image). Enfin, l'argyronète repositionne ses pattes arrières dans l'axe du reste de son corps, l'abdomen étant alors porteur d'une bulle d'air d'un volume comparable au sien (figure 2.7, 5^e image).

Pendant toute cette gymnastique, il semble que les pattes avant ne jouent pas de rôle majeur : même si elles bougent légèrement, ce ne sont visiblement pas elles qui propulsent l'araignée pour entraîner la bulle et c'est plutôt grâce au mouvement de l'anneau fait par les pattes arrières qu'elle



FIGURE 2.7 – Chronophotographie de la prise d’une bulle par une argyronète à la surface d’un aquarium. Le trait indique 5 mm et l’intervalle de temps qui sépare deux images vaut 22 ms.

se forme. À partir de trois films semblables à celui dont est tirée la série d’images de la figure 2.7, on mesure la vitesse de "propulsion" des pattes arrière de l’argyronète, c’est-à-dire leur vitesse radiale ramenée à une vitesse tangentielle (tableau 2.1) : elle peut être comprise entre 0.09 et 0.2 m.s^{-1} , selon le cas. L’araignée entraîne alors une bulle dont le volume est compris entre $78 \pm 10 \mu\text{L}$ et $130 \pm 10 \mu\text{L}$, données tirées de la même série de films. Malgré le peu de données accessibles, il est clair que lorsque les pattes vont plus vite, par exemple si elles doublent leur vitesse, la bulle formée a un volume supérieur, et d’ailleurs proche de deux fois celui entraîné à la vitesse la plus faible.

N° d’expérience	Images/sec	Vitesse	Volume
1	1500	$8.8 \pm 0.2 \text{ cm.s}^{-1}$	$78 \pm 10 \mu\text{L}$
2	1500	$10.0 \pm 0.2 \text{ cm.s}^{-1}$	$79 \pm 10 \mu\text{L}$
3	2000	$19.3 \pm 0.2 \text{ cm.s}^{-1}$	$130 \pm 10 \mu\text{L}$
4	25	$8 \pm 3 \text{ cm.s}^{-1}$	$119 \pm 10 \mu\text{L}$

TABLE 2.1 – Volume de la bulle entraînée en fonction de la vitesse des pattes, extraite à partir de leur vitesse angulaire. Ces mesures sont réalisées sur trois films obtenus à la caméra rapide (expériences 1 à 3). La dernière expérience (4) correspond au film à 25 images par seconde de la figure 2.5 [96] : la vitesse mesurée dans cette expérience est celle du corps de l’araignée, la mesure n’est faite qu’à partir de trois images successives, ce qui explique son imprécision.

Dépôt dans la cloche

Nous avons également pu filmer l’araignée quand elle dépose une bulle dans sa cloche, fixée sous les végétaux de son aquarium (figure 2.8). À partir des films à 1000 images/sec, nous constatons que la vitesse à laquelle l’araignée sort de la cloche peut varier d’un facteur dix, de 3 mm.s^{-1} à 4 cm.s^{-1} (tableau 2.2), et sans que les pattes arrière ne jouent un rôle fondamental. Malgré cette grande dispersion, la cavité alors tirée se referme doucement au niveau de l’extrémité de l’abdomen, ne laissant qu’un mince film d’air, et montrant que l’araignée est capable d’entraîner aussi bien une

bulle qu'un film d'air, selon les cas.



FIGURE 2.8 – Chronophotographie du dépôt d'une bulle par l'araignée dans sa cloche d'air. Le trait indique 5 mm et l'intervalle de temps qui sépare deux images vaut 20ms.

N° d'expérience	Images/sec	Vitesse
1	1000	$0.32 \pm 0.02 \text{ cm.s}^{-1}$
2	1000	$4 \pm 1 \text{ cm.s}^{-1}$
3	25	$2.4 \pm 0.4 \text{ cm.s}^{-1}$
4	25	$3.2 \pm 0.4 \text{ cm.s}^{-1}$
5	25	$1.2 \pm 0.4 \text{ cm.s}^{-1}$

TABLE 2.2 – Vitesse de l'araignée quand elle sort de sa cloche. Les mesures sont réalisées sur différents films : les expériences 1 et 2 viennent de films à la caméra rapide. Les expériences 3, 4 et 5 sont extraites des films de Lanceau [78].

Nous nous intéressons aux différents régimes dynamiques rencontrés dans la construction du nid. Que ce soit lors de la prise de bulle à la surface ou lors du dépôt, l'argyronète quitte une interface air/eau plus ou moins rapidement, avec plus ou moins d'air. Nous cherchons ici à comprendre comment la superhydrophobie de son abdomen couplée à un mouvement lui permet d'entraîner, ou non, une bulle d'air. Nous avons pour cela confectionné une araignée modèle de laboratoire. Je vous propose d'accueillir... la biboule !

2.2 Argyronète de laboratoire : la biboule

L'argyronète est réduite dans un premier temps à deux billes magnétiques identiques de diamètre D de 3 mm, 5 mm ou 6 mm. La bille du dessous représente la tête, et la bille du dessus l'abdomen. La tête modèle est hydrophile - simplement rincée avec de l'éthanol. La bille représentant l'abdomen est, elle, traitée superhydrophobe (figure 2.9). On utilise plusieurs traitements. Le premier consiste à recouvrir la bille de cuivre par électrolyse puis à lui appliquer un traitement Nitrate d'Argent/HDFT. Nous avons ensuite eu accès au Glaco® ou à l'Ultra-Ever Dry®, traitements plus rapides et moins fragiles (voir Chapitre 1). Ces différents traitements sont équivalents pour nos expériences. La biboule est accrochée magnétiquement à une tige métallique liée à un moteur qui la tire à vitesse

constante V dans un bain d'eau distillée. Initialement, elle est placée à l'interface air/eau, la tête et la moitié de "l'abdomen" dans l'eau, l'autre moitié dans l'air.

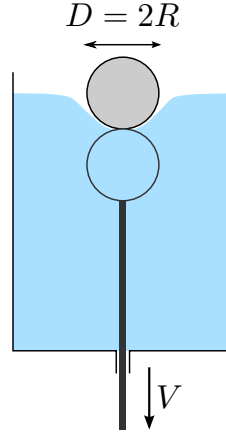


FIGURE 2.9 – Araignée modèle de laboratoire : la biboule. Les deux sphères sont magnétiques. Pour nos expériences, D vaut 3 mm, 5 mm ou 6 mm. Elles sont attachées à une tige sur laquelle on peut tirer à l'aide d'un moteur à vitesse V choisie. La bille du dessous est hydrophile, celle du dessus traitée superhydrophobe.

2.2.1 To bulle or not to bulle

On tire sur la biboule à différentes vitesses V en la replaçant entre chaque expérience à sa position initiale. On filme en transmission avec une caméra rapide, à 2000 images/sec (figure 2.10, où D vaut 3 mm). Cette situation est assez différente de l'argyronète à la surface (pattes), mais proche de la sortie de la cloche.

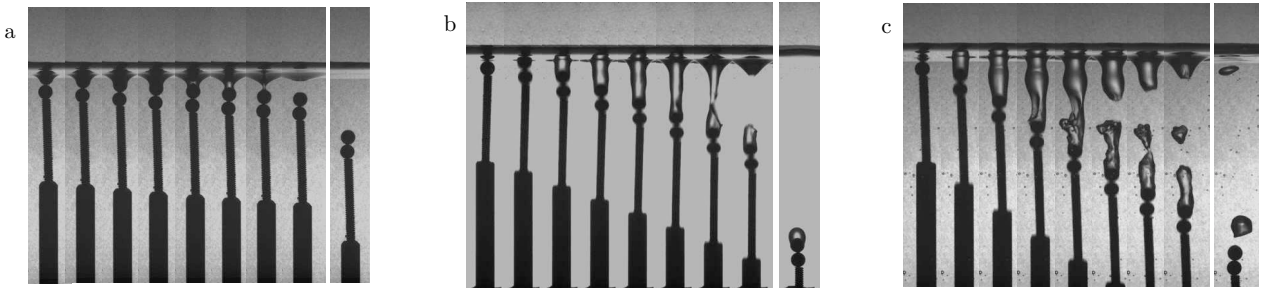


FIGURE 2.10 – Chronographies de films à la caméra rapide. La biboule est tirée à vitesse V , avec $D=3$ mm a. $V \sim 0.3 \text{ m.s}^{-1}$: une cavité peu profonde se forme et se pince presque aussitôt, on n'observe pas de bulle b. $V \sim 1.5 \text{ m.s}^{-1}$: une grande cavité se forme et se pince à mi-hauteur, si bien que la bille superhydrophobe emporte une bulle dont le volume Ω est comparable à son volume c. $V \sim 2.2 \text{ m.s}^{-1}$: la bille superhydrophobe tire une très longue cavité qui se déstabilise en une première bulle qui se détache ; puis la bulle accrochée à la bille se décroche à son tour et remonte : la bille n'emporte finalement pas de bulle.

À basse vitesse, par exemple $V = 0.3 \text{ m.s}^{-1}$, la bille superhydrophobe tire une cavité d'air peu profonde qui se pince rapidement, on ne voit pas de bulle entraînée (figure 2.10a). À l'oeil, on constate cependant que la bille est bien couverte d'un mince film d'air, qui lui donne un aspect argenté. Pour une vitesse V un peu plus élevée, par exemple $V = 1.5 \text{ m.s}^{-1}$ (figure 2.10b), la cavité tirée est plus grande et se pince environ à mi-hauteur, créant ainsi une bulle autour de la bille superhydrophobe. Le volume de cette bulle est de l'ordre du volume de la bille. Pour une vitesse encore plus élevée, $V = 2.2 \text{ m.s}^{-1}$, la bille tire une cavité plus longue, qui se déstabilise : une première bulle se décroche, et le volume de celle qui entoure la bille est assez grand pour que la poussée d'Archimède excède à la force d'accrochage de cette bulle qui finit donc par se détacher (figure 2.10c). L'argyronète aquatique semble avoir compris ces principes : elle doit quitter la surface de l'eau assez rapidement pour pouvoir entraîner une bulle, sans non plus aller trop vite, sinon cette dernière se détache. En revanche, elle a intérêt à sortir de sa cloche lentement après y avoir déposé sa bulle, afin d'emporter le moins d'air possible.

On peut renouveler ces expériences pour différentes vitesses d'entraînement, et pour différents diamètres de billes, $D = 3 \text{ mm}$, 5 mm et 6 mm , et mesurer le volume d'air entraîné Ω en fonction de la vitesse V (figure 2.11).

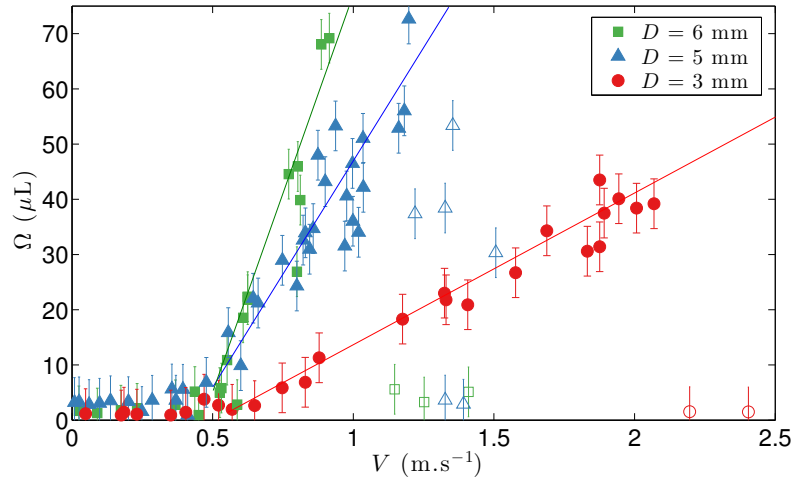


FIGURE 2.11 – Volume Ω de la bulle d'air entraînée en fonction de la vitesse de tirage V pour trois diamètres de bille $D = 3, 5, 6 \text{ mm}$. Un seuil apparaît, en-dessous duquel un simple film est entraîné, puis le volume croît linéairement avec la vitesse (symboles pleins) ; si les bulles sont trop volumineuses, elles se détachent (symboles vides).

Pour les trois diamètres de billes, une vitesse seuil $V_{seuil} \approx 0.5 \text{ m.s}^{-1}$ apparaît, en-dessous de laquelle la bille entraîne uniquement un mince film d'air (Régime I). Pour $V > V_{seuil}$, la bille emporte une bulle dont le volume Ω croît linéairement avec la vitesse (Régime II) jusqu'à atteindre le volume maximal au-delà duquel les bulles se décrochent (Régime III, symboles creux). Dans le régime II,

la pente de la variation linéaire du volume de la bulle avec la vitesse augmente avec le diamètre de la bille. Une araignée avec un abdomen plus grand emportera un plus grand volume d'air à vitesse de propulsion donnée, mais le régime dans lequel elle capture une bulle est plus restreint, elle aura donc plus de chance que sa bulle se décroche.

Le volume maximal d'air Ω_{max} que peut entraîner une bille de diamètre donné peut être comparé au volume statique maximal qui reste accroché sur cette bille. Pour cela, nous entraînons une petite bulle avec notre dispositif ; puis, quand le système est au repos, nous gonflons la bulle avec une seringue d'air et mesurons le volume d'air Ω_{max} pour lequel elle se décroche, pour chacun des trois diamètres de billes utilisés précédemment (lignes de couleur sur la figure 2.12). Les volumes maximaux obtenus en statique et en dynamique semblent correspondre pour les diamètres $D = 3$ mm et 5 mm. Pour $D = 6$ mm, il est plus difficile d'obtenir de gros volumes d'air par entraînement et d'approcher Ω_{max} , car les bulles sont alors très sensibles aux facteurs extérieurs et se déstabilisent rapidement.

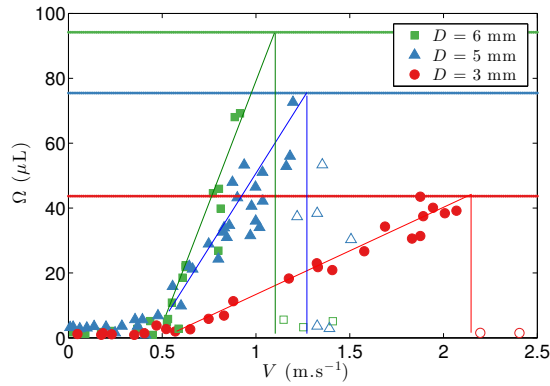


FIGURE 2.12 – Comparaison entre le volume statique maximal Ω_{max} que peut accrocher une bille au repos (lignes horizontales) et le volume maximal entraîné pour une bille quittant l'interface air/eau à une vitesse V élevée. Les droites servent de guide pour l'oeil.

2.2.2 Optimisation

Biboule hydrophobe/hydrophile

On peut se demander si le caractère superhydrophobe de l'abdomen de l'araignée est nécessaire pour l'entraînement d'une bulle d'air. On refait donc la même expérience avec une bille supérieure simplement hydrophobe (figure 2.13a). Nous utilisons une bille en verre silanisée, c'est-à-dire sur laquelle on a greffé des molécules de perfluorocarbène après l'avoir activée avec une solution de "Piranha". Une goutte d'eau posée sur une telle surface possède un angle de contact statique d'environ 100° . Les billes utilisées ici ont un diamètre de 3 mm et elles sont collées à leur "tête" hydrophile.

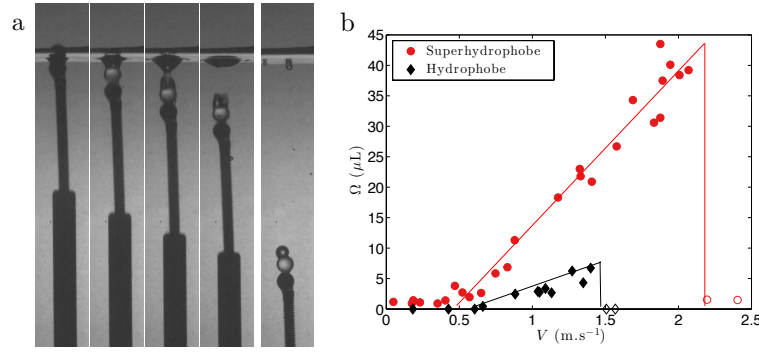


FIGURE 2.13 – Expérience d'entraînement d'air avec une biboule hydrophobe/hydrophile a. Chronophotographie pour une vitesse de tirage $V \approx 1.4 \text{ m.s}^{-1}$ (régime II) ; les images sont espacées de 2.5 ms b. Comparaison du volume d'air entraîné Ω en fonction de la vitesse de la biboule V pour une biboule superhydrophobe/hydrophile (ronds) et la biboule hydrophobe/hydrophile (losanges). Les symboles creux marquent les événements de décrochage. Dans les deux cas, on a $D = 3 \text{ mm}$.

On mesure à nouveau le volume d'air entraîné Ω en fonction de la vitesse V . L'évolution du volume Ω en fonction de V est semblable au cas superhydrophobe (figure 2.13b) : la vitesse seuil d'entraînement d'une bulle a une valeur très proche de celle obtenue précédemment ; au-delà, Ω augmente linéairement avec la vitesse jusqu'à ce que la bulle décroche. Cependant, la bulle entraînée a un volume environ quatre fois moindre et l'adhésion à son support semble bien plus fragile que dans le cas superhydrophobe : On constate que le volume maximal que peut emporter une bille hydrophobe n'est que de 7 mm^3 , alors qu'il était d'environ 40 mm^3 dans le cas d'une bille superhydrophobe.

Dans le cas où la bille supérieure est superhydrophobe, l'angle de contact de l'air avec la bille est proche de 0° : l'air entoure complètement la bille supérieure, et le "démouillage" de l'air est difficile. Si cette bille est seulement hydrophobe, cet angle de contact vaut plutôt $60 \pm 10^\circ$, le démouillage est donc possible. On peut regarder en détail le comportement de l'accrochage de la cavité d'air sur la bille hydrophobe (figure 2.14 a), dans le régime de vitesse où une bulle est entraînée. On remarque à la troisième image un démouillage partiel de la bille supérieure, puis à la suivante, la ligne de contact a totalement migré vers l'hémisphère supérieure de la bille. On peut suivre la position de cette ligne z par rapport à sa position initiale, la jonction entre les deux billes (figure 2.14 b). On voit que z augmente brutalement au début du démouillage, puis au fur et à mesure que la cavité est tirée, z augmente très légèrement pour se stabiliser à la position d'ancrage de la future bulle. Le démouillage de l'air pendant que la cavité est tirée et un accrochage proche du pôle Nord de la bille peuvent expliquer le faible volume d'air Ω emporté par rapport à une biboule superhydrophobe/hydrophile (figure 2.13). La vitesse de démouillage est d'environ $4 \text{ m.s}^{-1} > V$, donc le démouillage domine cinétiquement dans l'expérience 2.13 : d'emblée la bulle est forcée d'être petite, et mal accrochée.

Il est donc nécessaire que l'abdomen de l'araignée soit superhydrophobe pour maximiser le volume d'air entraîné depuis la surface de l'eau. La nature n'est-elle pas bien faite ?

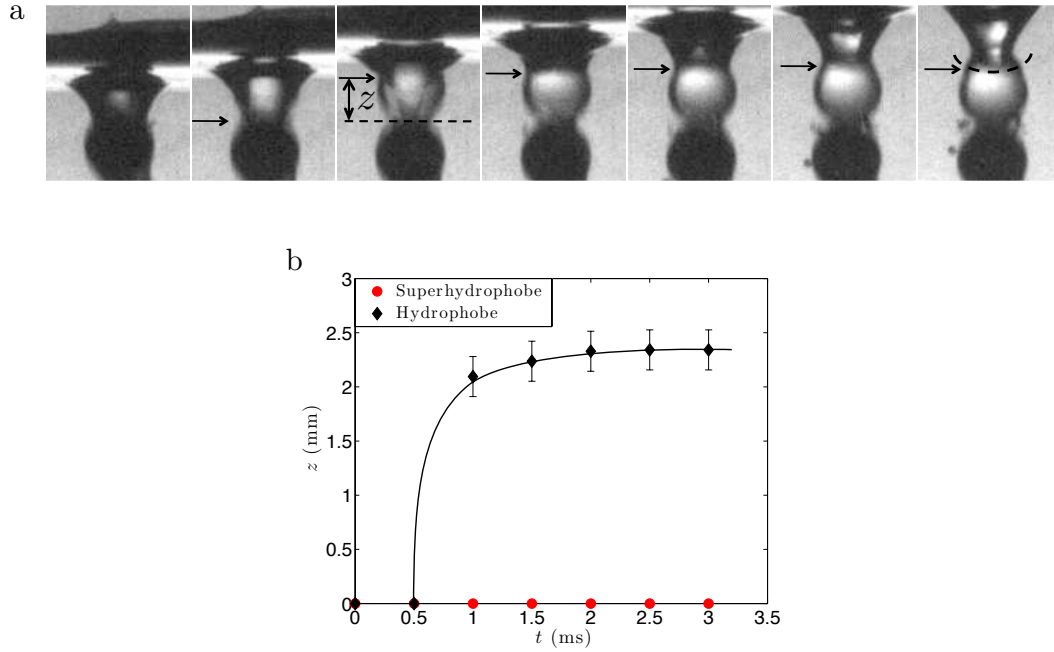


FIGURE 2.14 – a. Chronophotographie d'une biboule hydrophobe/hydrophile, entraînée à une vitesse $V = 1.3 \text{ m.s}^{-1}$ dans un bain. Ces images sont placées les unes par rapport aux autres de sorte que la jonction entre la "tête" et "l'abdomen" soit à la même hauteur, d'où l'impression que la surface du bain monte au fur et à mesure que la cavité est tirée. La flèche indique la position de la ligne de contact de la cavité d'air. On note z la distance de la ligne de contact à la jonction des deux billes. Les temps qui sépare les images vaut 0.5 ms. b. Evolution de la position de la ligne de contact z en fonction du temps. Les losanges noirs de la courbe correspondent aux images de (a), les ronds rouges indiquent la position de la ligne de contact pour une bille supérieure superhydrophobe, tirée à la même vitesse que (a). La courbe sert de guide pour l'oeil.

Rôle de la tête hydrophile

On peut alors se demander quel rôle joue la tête hydrophile dans la prise de bulle. Pour répondre à cette question, on peut remplacer la bille hydrophile du dessous de la biboule par une bille hydrophobe et reprendre les expériences. On trace donc à nouveau le volume Ω de la bulle entraînée en fonction de la vitesse V (figure 2.15) et on remarque que les données se superposent. La nature de la chimie de la tête n'a pas d'influence sur le volume d'air entraîné par l'araignée.

Mais il est sans doute nécessaire que la tête de l'argyronète soit hydrophile pour lui permettre de garder le contact avec l'eau : elle attend sa proie dans sa bulle, la partie avant de son corps dans l'eau, ce qui lui permet d'en enregistrer les mouvements et les vibrations et ainsi de détecter la présence d'une proie.

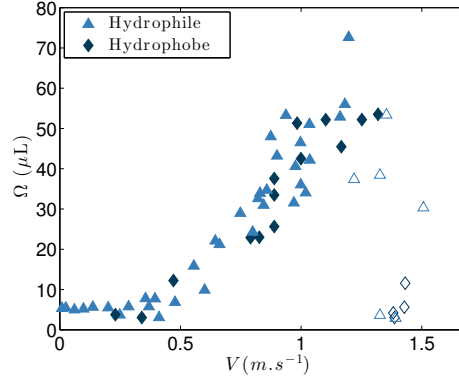


FIGURE 2.15 – Comparaison du volume d'air entraîné Ω en fonction de la vitesse de la biboule V pour une biboule superhydrophobe/hydrophile (triangles) et une biboule superhydrophobe/hydrophobe (diamants). Les symboles vides correspondent aux cas où les bulles se sont décrochées. Dans les deux cas, on a $D = 5$ mm.

Rôle de la jonction

La jonction entre la tête et l'abdomen de la biboule est très piquée. Cela joue-t-il un rôle dans la prise de bulle d'air à la surface ? Pour répondre (partiellement) à cette question, on remplace la biboule par un cylindre entièrement superhydrophobe et on étudie l'allure et le volume des bulles qu'il entraîne. Nous avons fait ces expériences pour deux cylindres de diamètres $D = 3$ et 5 mm, bombés sur le dessus (figure 2.16). Initialement, ces cylindres sont placés comme pour la biboule, la partie supérieure à l'air.

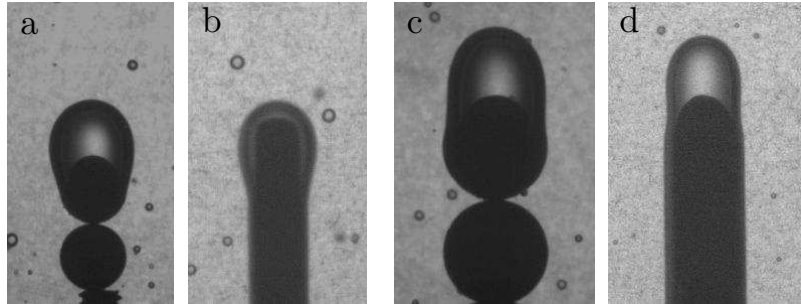


FIGURE 2.16 – Allure des bulles pour une biboule superhydrophobe/hydrophile et un cylindre bombé superhydrophobe de même diamètre D . a. et b. $D = 3$ mm, et $V = 1.8$ m.s⁻¹. Le volume de la bulle vaut respectivement $\Omega = 25$ μ L (a) et $\Omega = 21$ μ L (b). c. et d. $D = 5$ mm, et $V = 1.2$ m.s⁻¹. On mesure $\Omega = 50$ μ L (c) et $\Omega = 49$ μ L (d).

Dans les deux cas les cylindres entraînent bien des bulles - la jonction n'est pas nécessaire pour cela (figure 2.16b et d). L'allure de la bulle capturée par chacun des deux cylindres, change toutefois légèrement, pour une même vitesse V . La forme de la bulle est déterminée par la compétition entre poussée d'Archimède qui fait remonter la goutte et tension de surface qui tend à diminuer l'interface

air/eau. Dans le cas du cylindre de 3 mm de diamètre, le rayon de la bulle formée est proche de 1.5 mm, donc inférieur à la longueur capillaire qui est de 2.7 mm. La tension de surface l’emporte donc sur la poussée d’Archimède. La bulle entraînée par la bille de même diamètre (figure 2.16 a) a une allure un peu différente, mais elle reste très arrondie, signe que c’est la tension de surface qui domine. Dans le cas du cylindre de 5 mm de diamètre, le rayon de la bulle (2.5 mm) devient comparable à la longueur capillaire, si bien que la poussée d’Archimède la remonte sur le haut du cylindre (figure 2.16 d) comme pour la bille correspondante (figure 2.16 c).

Les volumes des bulles entraînées dans ces deux géométries, pour un même diamètre et une même vitesse V , sont comparables bien que légèrement inférieurs pour les cylindres. Ainsi, pour une vitesse $V = 1.8 \text{ m.s}^{-1}$, la bille de 3 mm emporte une bulle de volume $\Omega = 25 \mu\text{L}$, et pour le cylindre de même diamètre $\Omega = 20 \mu\text{L}$. De même, pour la bille de 5 mm, le volume d’air entraîné est $\Omega = 50 \mu\text{L}$, contre $\Omega = 49 \mu\text{L}$ pour le cylindre correspondant. On peut comparer l’évolution de ces volumes Ω en fonction de la vitesse V (figure 2.17).

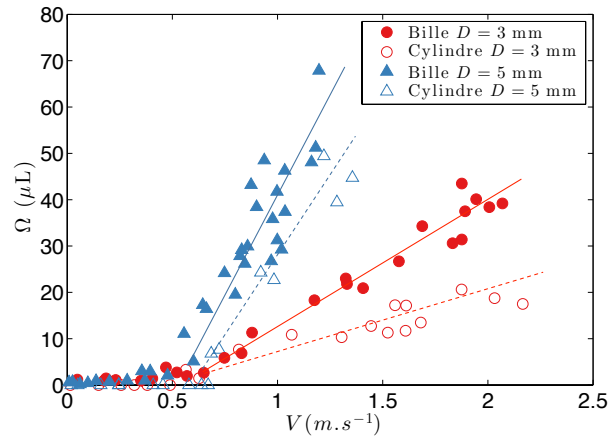


FIGURE 2.17 – Comparaison de l’évolution du volume de la bulle entraînée Ω en fonction de la vitesse V pour des billes et des cylindres superhydrophobes, les deux ayant un diamètre $D = 3 \text{ mm}$ d’une part, et $D = 5 \text{ mm}$ d’autre part. Les droites servent de guide pour l’œil.

On observe pour les cylindres un seuil de formation des bulles très proche de celui de la bille de même diamètre; et le volume d’air augmente également de façon linéaire au-delà du seuil. Ces courbes confirment que la valeur du volume d’air entraîné par le cylindre est légèrement inférieur à celui entraîné à la même vitesse par une bille de même diamètre, cette différence étant plus visible pour le cylindre de diamètre $D = 3 \text{ mm}$. Il semblerait donc qu’une jonction obtuse entre la tête et l’abdomen de l’araignée, comme celle présente sur la biboule, lui permette d’emporter une bulle légèrement plus volumineuse à vitesse V donnée, que si elle était lisse.

2.2.3 Modèle

Tentons à présent de comprendre l'évolution du volume Ω d'air entraîné en fonction de la vitesse V . Pour que la bille superhydrophobe puisse capturer une bulle, il faut que la cavité d'air formée par le mouvement soit assez longue. Autrement dit, tirée à une vitesse V , la bille doit descendre au moins d'une profondeur égale à son diamètre D . Le temps nécessaire à la bille pour tirer une telle cavité est $\tau \sim D/V$ (figure 2.18). Pour qu'une bulle soit entraînée, il faut que le temps caractéristique de refermeture de la cavité τ_c soit supérieur à τ . C'est ainsi qu'apparaît la vitesse seuil $V_c \sim D/\tau_c$.

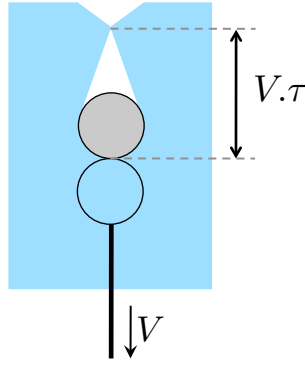


FIGURE 2.18 – Schéma d'une cavité d'air créée par l'entraînement d'une biboule à vitesse V . Le temps caractéristique de fermeture de la cavité étant noté τ_c , la longueur de la cavité tirée à vitesse V est donc proportionnelle à $V\tau_c$.

Au-delà de cette vitesse seuil ($V > V_c$), le volume Ω d'air entraîné varie linéairement avec la vitesse V . Ω peut en effet s'exprimer comme le volume de la cavité à sa rupture, soit $\Omega \sim V\tau_c D^2$, si on considère que la cavité a une symétrie de révolution. Or τ_c dépend du mécanisme physique à l'origine du pincement de la cavité. En effet, cette fermeture peut être d'origine capillaire ou gravitaire [35, 26, 2]. Si la dynamique de la cavité est dominée par la tension superficielle, on peut considérer que l'effondrement aura lieu quand inertie et tension superficielle s'équilibrent, soit :

$$\rho U^2 \sim \frac{\gamma}{D} \quad (2.1)$$

U étant la vitesse de pincement de la cavité, ρ la densité de l'eau et $\gamma = 72 \text{ mN.m}^{-1}$ sa tension superficielle. Or on a : $U \sim D/\tau_c$, en remplaçant U dans 2.1, on trouve que le temps caractéristique de pincement d'une telle cavité suit la loi d'échelle :

$$\tau_{c_{cap}} \sim \sqrt{\frac{\rho D^3}{\gamma}} \quad (2.2)$$

Ce temps correspond d'ailleurs au temps caractéristique de l'effondrement d'un cylindre d'air en-

touré d'eau, dont le pincement est gouverné par une instabilité type Rayleigh-Plateau [103, 18].

Si, en revanche, la fermeture est due à la gravité, c'est la pression hydrostatique qui est à l'origine du pincement. Il a été montré par Glasheen et al. [35] que le temps caractéristique de pincement gravitaire d'une cavité créée par un objet de diamètre D a pour expression en loi d'échelle :

$$\tau_{c_{grav}} \sim \sqrt{\frac{D}{g}} \quad (2.3)$$

Ces deux temps caractéristiques, capillaires et gravitaires, sont de l'ordre de 10 ms pour un diamètre D de quelques millimètres, ce qui est conforme au temps observé dans les expériences (figure 2.10).

La vitesse critique $V_c \sim D/\tau_c$ au-delà de laquelle une bulle est entraînée s'écrit donc $V_{c_{cap}} \sim \sqrt{\gamma/\rho D}$ dans le régime capillaire et $V_{c_{grav}} \sim \sqrt{gD}$ dans le régime gravitaire. Ces deux expressions donnent pour des billes de diamètre $D = 3, 5$ et 6 mm des valeurs de vitesse critique de l'ordre de 1 m.s^{-1} ce qui est cohérent avec la valeur de 0.5 m.s^{-1} observée expérimentalement. Par ailleurs, la vitesse critique d'entraînement dans le régime capillaire décroît quand le diamètre D de la bille augmente, et c'est l'inverse dans le cas gravitaire. V_c possède donc un minimum quand ces deux régimes sont équivalents, c'est-à-dire quand le rayon de la bille est comparable à la longueur capillaire $a = \sqrt{\gamma/\rho g}$, 2.7 mm pour l'eau, soit $D \approx 2a = 5.4$ mm, ce qui est le cas dans nos expériences. Ceci explique qu'on n'observe qu'une faible variation de V_c avec le diamètre des billes. Ces observations ne nous permettent donc pas de conclure si l'effondrement des cavités observé dans nos expériences est d'ordre capillaire ou gravitaire.

On peut déduire des expressions de τ_c en régime capillaire et gravitaire le volume d'air Ω emporté par une biboule de diamètre D . On a ainsi $\Omega_{cap} \sim \sqrt{\rho/\gamma} D^{7/2} V$ si le pincement est capillaire et $\Omega_{grav} \sim \sqrt{1/g} D^{5/2} V$ s'il est gravitaire. Dans les deux cas, le volume d'air Ω est bien linéaire en V , et la pente $\Omega(V)$ croît rapidement avec D . On extrait alors la valeur de la pente $\beta \sim \partial\Omega/\partial V$ des parties linéaires des courbes de la figure 2.11, en fonction du diamètre de la bille D (figure 2.19). On confirme que β croît fortement avec D . Trois points seulement et un domaine de variation réduit rendent difficile une interprétation quantitative, mais les points s'alignent bien sur la pente $5/2$ - ce qui est cohérent avec un scénario gravitaire, valable au-delà de la longueur capillaire a (2.7 mm pour l'eau) qui est comparable aux trois diamètres utilisés.

Nous pouvons confirmer cette interprétation en analysant la profondeur H_p à laquelle la cavité d'air de hauteur H tirée se pince. En effet, Duclaux et al. [26] ont montré que si la fermeture est gravitaire, le rapport de ces deux hauteurs H_p/H est indépendant des paramètres du système et vaut $1/2$. Si le pincement de la cavité est gouverné par la tension superficielle, d'après Aristoff et al. [2], le pincement a lieu près de la surface, avec $H_p \approx 0$. Nous pouvons donc reprendre nos expériences et

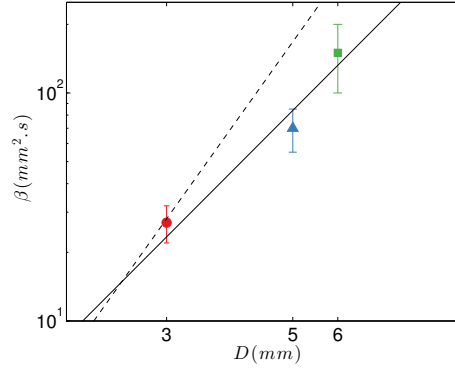


FIGURE 2.19 – A gauche : Volume corrigé $\Omega + \Omega_0$ en fonction de la vitesse d'entraînement V , avec $\Omega_0 = D^3/6\pi$. A droite : représentation logarithmique de la pente $\beta \sim \partial\Omega/\partial V$ des droites représentant l'évolution linéaire de Ω/Ω_0 avec V pour chacun des trois diamètres de billes $D = 3, 5$ et 6 mm. La droite en trait plein a une pente de $5/2$ et celle en pointillés de $7/2$.

en extraire les rapports H_p/H en fonction de la vitesse d'entraînement V de la cavité, pour chaque diamètre de bille $D = 3, 5$ et 6 mm. Comme le montre la figure 2.20, ce rapport semble peu dépendre du diamètre de la bille et de la vitesse d'entraînement, les données indiquent une valeur de 0.5 ± 0.15 . Ceci confirme donc le scénario gravitaire proposé précédemment.

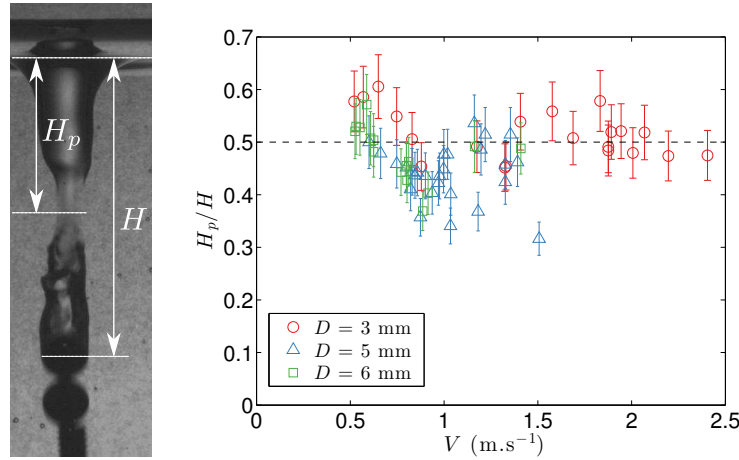


FIGURE 2.20 – Rapport des profondeurs de pincement de la cavité H_p sur la hauteur totale de la cavité tirée H en fonction de la vitesse V d'entraînement d'une biboule de diamètres $D = 3, 5$, et 6 mm (ronds, triangles, carrés respectivement).

L'argyronète aquatique adulte est donc a priori plutôt dans le domaine gravitaire. Mais les bébés argyronète ont un abdomen de diamètre millimétrique et ils fabriquent également des (petites) cloches. Cela suggère que ces araignées tireraient des cavités qui se referment plutôt par pincement capillaire.

2.2.4 Plongeon de la biboule

Ce phénomène d'entraînement d'une cavité d'air évoque des travaux récents de Aristoff et al. et Duez et al. qui étudient les impacts de sphères hydrophobes sur des bains liquides [2, 27] : que se passe-t-il si une biboule plonge ?

Nous nous demandons ainsi ce qui se passe si elle ne démarre pas avec les trois quarts de son corps déjà immergé, mais si elle plonge depuis une hauteur de quelques centimètres au dessus du bassin. Nous avons donc réalisé la même expérience d'entraînement que précédemment (figure 2.21 a), mais en relevant la biboule de quelques centimètres avant de la tirer à la même vitesse $V \approx 1.2 \text{ m.s}^{-1}$ pour observer l'allure de la cavité ainsi formée et le volume apparent de la bulle capturée (figure 2.21 b). Nous avons souhaité comparer ces observations avec la cavité créée par l'impact d'une bille superhydrophobe sur un bain étudié par [2] et [27]. Nous avons refait l'expérience d'impact simple pour se situer dans les mêmes caractéristiques de traitement de surface et de vitesse et ainsi comparer les cavités obtenues (figure 2.21 c).

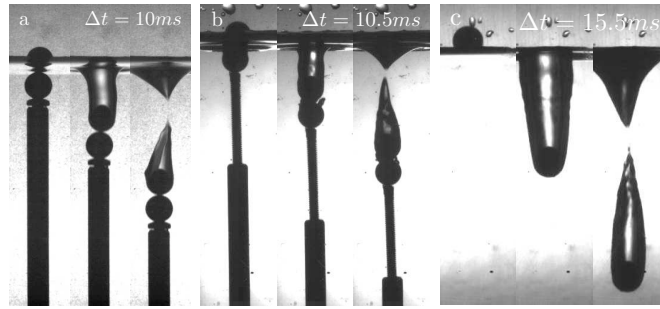


FIGURE 2.21 – Allure des cavités d'air entraînées par différents objets, pénétrant à la même vitesse $V = 1.19 \pm 0.01 \text{ m.s}^{-1}$ dans le bain - a. Biboule classique (superhydrophobe/hydrophile) placée initialement à l'interface air/eau, comme dans nos expériences précédentes - b. Biboule initialement placée quelques centimètres au-dessus de l'interface air/eau (plongeon de la biboule) - c. Bille superhydrophobe lâchée à quelques centimètres de l'interface, impactant le bain. Les intervalles de temps entre deux images valent respectivement $\Delta t = 10, 10.5$ et 15.5 ms . Les billes ont toutes le même diamètre, $D = 5 \text{ mm}$.

Les cavités formées par une biboule initialement placée à l'interface ou à quelques centimètres au-dessus de cette dernière ont, avant de se pincer, une allure cylindrique axisymétrique très semblable. Si on les compare à celle créée par le plongeon d'une simple bille superhydrophobe, on remarque que les cavités n'ont pas la même allure. Celle sur la figure 2.21c a une tendance à s'élargir quand on s'éloigne de la bille, vers la surface, alors que dans le cas de la biboule, la cavité a une largeur quasi constante. La présence d'une bille hydrophile devant celle superhydrophobe semble donc modifier notablement la dynamique de la cavité.

On peut aussi s'intéresser au volume des bulles d'air emportées par chacun des ces systèmes. Il

semblerait que la cavité de la biboule qui démarre entièrement en dehors de l'eau, se pince légèrement plus près de la surface que celle initialement à l'interface, formant ainsi autour de la bille supérieure une bulle de volume légèrement plus grand. Quant au volume capturé par une bille simple, il semble nettement supérieur à celui des deux cas précédents. On peut quantifier ces volumes en reproduisant ces expériences et en évaluant le volume Ω d'air capturé en fonction de la vitesse V (figure 2.22). Dans le cas du plongeon sans tige, la vitesse considérée est celle de la bille au moment où elle touche la surface de l'eau. On mesure le volume de la bulle au moment où la cavité se pince, donc avant qu'elle ne se décroche.

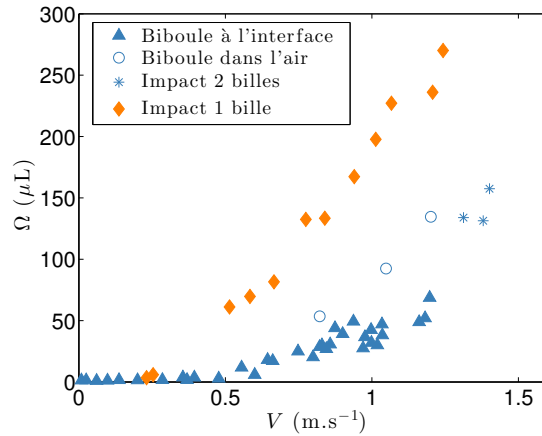


FIGURE 2.22 – Volume Ω de la bulle d'air entraînée en fonction de la vitesse V , pour une biboule initialement placée à l'interface eau/air et tirée dans le bain (triangles), une biboule placée quelques centimètres au-dessus du bain d'eau (ronds), une biboule non attachée à une tige, qui impacte le bain (étoiles), et enfin une bille superhydrophobe seule (idem que la bille du dessus de la biboule), impactant le bain (losanges). Dans tous les cas, on a $D = 5$ mm.

Une biboule placée au-dessus de la surface (ronds) entraîne donc une cavité plus grosse que celle placée à l'interface, pour une même vitesse V . Ainsi, pour $V \approx 1.2$ m.s⁻¹, on observe $\Omega \approx 135$ μ L et $\Omega \approx 73$ μ L, respectivement. Pour la bille simple, le volume de la bulle emportée à cette vitesse est encore bien supérieur aux deux volumes précédents, car on mesure $\Omega \approx 236$ μ L. De manière générale, la bille simple capture une bulle de volume presque deux fois supérieur à celui d'une biboule placée au-dessus de la surface.

Une différence notoire entre ces expériences est que dans un cas la biboule descend dans le bain à vitesse constante, alors que dans l'autre, la bille décélère dès qu'elle franchit l'interface. L'expérience test qui permet d'éliminer l'effet de cette décélération est le plongeon de la biboule, sans tige. Ces points, représentés par les étoiles sur la figure 2.22, nous montrent que cette décélération joue peu. D'ailleurs, si elle devait avoir un effet, ce serait celui de diminuer le volume d'air entraîné, mais Aristoff et al. [1] ont montré que le temps caractéristique de décélération était supérieur au temps de pincement de la cavité, et ne jouait donc aucun rôle dans le volume d'air emporté. C'est donc principalement la présence de la tête hydrophile devant l'abdomen superhydrophobe à l'entrée dans le bain qui modifie la dynamique de la cavité, et donc le volume de la bulle capturée.

Revenons à l'essence même de la biboule : jusqu'à maintenant, nous avons réduit l'argyronète à deux simples billes, et avons donc outrageusement ignoré ses pattes (peut-être sciemment, car elles sont souvent à l'origine de la fameuse phobie des araignées). Or étant donné le rôle crucial qu'elles semblent jouer dans la création et la stabilisation de la cavité lors de la prise de bulle, nous souhaitons reproduire cet effet en laboratoire, pour tenter de l'évaluer. Je vous propose d'accueillir cette fois la biboule à pattes !

2.2.5 Biboule à pattes

On dote la biboule de deux paires de pattes pour imiter les quatre pattes arrière de l'argyronète. Ces pattes sont des tiges en acier, de diamètre 1 mm, dépassant de 4 mm la bille supérieure, et elles sont hydrophiles, comme le sont celles de l'argyronète (figure 2.23 a). Les billes qui forment la biboule ont ici un diamètre D de 5 mm. On place le système à l'interface eau/air, la bille du dessus à moitié immergée. On tire sur cette nouvelle biboule à une vitesse $V = 0.2 \text{ m.s}^{-1}$, dans un premier temps, vitesse des pattes de l'araignée quand elle emporte une bulle d'air (tableau 2.1). On compare le comportement de la cavité formée à cette vitesse par une biboule à pattes (figure 2.23 c et d) à celle formée par la biboule seule de même diamètre (figure 2.23 b).

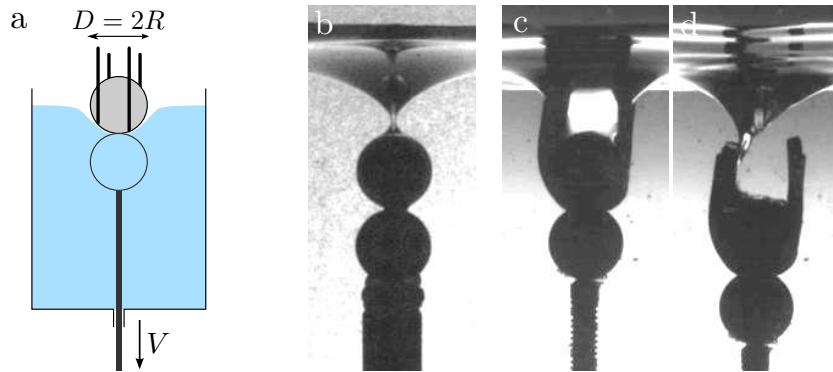


FIGURE 2.23 – a. Schéma d'une biboule à pattes. Les pattes, en acier, sont hydrophiles. Elles ont un diamètre de 1 mm et dépassent de 4 mm la bille hydrophobe à laquelle elles sont aimantées - b. Cavité tirée par la biboule, pour une vitesse d'entraînement V de 0.2 m.s^{-1} . Le diamètre de chacune des billes est $D = 5 \text{ mm}$ - c. Cavité tirée par la biboule à pattes à la même vitesse que pour une bille de même diamètre. Sur cette image, l'abdomen de la biboule est à la même distance de la surface que celui de (b) - d. Pincement de la cavité de l'image (c).

Pour $V = 0.2 \text{ m.s}^{-1}$, la cavité d'une biboule seule se pince à une distance de 5 mm de la surface, laissant simplement un film d'air autour de la bille supérieure. Pour une biboule à pattes, à l'instant où l'abdomen se situe à cette distance là de la surface, la cavité est encore ouverte. Elle ne se pince que 2.5 mm plus bas, tout en ne laissant ici également que le film d'air, car une cavité se pinçant

doucement à le temps de démouiller les pattes. À vitesse d'entraînement donnée, la profondeur de pincement de la cavité est donc plus grande pour une biboule à pattes que pour une biboule simple, autrement dit, le temps au bout duquel la cavité se destabilise est plus long avec les pattes : elles auraient donc un effet de stabilisation de la cavité. Pour compléter cette observation, on regarde ce qui se passe pour des vitesses d'entraînement V plus élevées, pour voir si ce rôle de stabilisation influence l'évolution du volume d'air de la bulle entraînée Ω (figure 2.24).

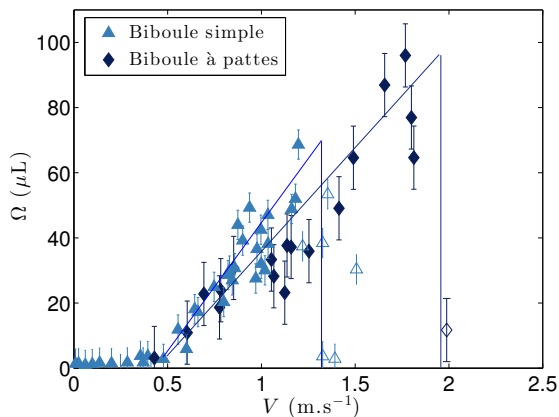


FIGURE 2.24 – Volume Ω de la bulle d'air entraînée, en fonction de la vitesse V , pour une biboule sans pattes (triangles) et une biboule avec pattes (diamants). Dans les deux cas, on a $D = 5$ mm. Les symboles creux indiquent que la bulle s'est détachée.

D'après les courbes de la figure 2.24, les pattes ne semblent pas changer l'évolution du volume d'air entraîné Ω en fonction de la vitesse V : les données sont très proches. La seule différence réside dans le volume maximum entraîné avant que la bulle ne se décroche. On remarque que pour une vitesse V d'environ 1.8 m.s^{-1} , une biboule à pattes entraîne un volume d'air proche de $100 \mu\text{L}$, alors qu'une telle bulle se serait décrochée de la bille seule. En stabilisant la cavité, les pattes permettent donc à une biboule d'entraîner une bulle de volume plus important qu'une biboule simple. Comparons à nouveau le volume maximum capturé par entraînement par une biboule à pattes, au volume statique maximum Ω_{max} que peut prendre une bulle gonflée à l'aide d'une seringue d'air avant de se décrocher (tableau 2.3). On remarque que les deux valeurs sont très proches : $\Omega = 96 \pm 10 \mu\text{L}$ pour $V = 1.8 \text{ m.s}^{-1}$, et $\Omega_{max} = 105 \pm 10 \mu\text{L}$. Par ailleurs, Ω_{max} est nettement supérieur dans le cas d'une bille à pattes, d'environ 40%, que pour une bille de même diamètre sans patte.

Les pattes ont donc aussi le rôle de stabiliser la bulle emportée. Il est maintenant primordial de discuter dans quelle mesure le modèle de biboules avec ou sans pattes permet de comprendre le mécanisme d'entraînement d'air utilisé par l'araignée.

Sujet	Pattes	Diamètre D	Volume Ω_{max}
Bille	Non	3 mm	$44 \pm 2 \mu\text{L}$
Bille	Non	5 mm	$76 \pm 2 \mu\text{L}$
Bille	Non	6 mm	$96 \pm 3 \mu\text{L}$
Bille	Oui	5 mm	$105 \pm 10 \mu\text{L}$
Argyronète	Oui	5 mm	$110 \pm 30 \mu\text{L}$

TABLE 2.3 – Volume statique maximal Ω_{max} d'air avant que la bulle ne se détache pour des billes superhydrophobes de diamètres D différents, avec ou sans pattes. À titre de comparaison, le volume de bulle moyen emporté par l'argyronète a été ajouté.

2.3 Discussion

Nous avons constaté sur le système modèle (biboule) comme pour l'argyronète qu'il existe deux domaines très différents quant à l'entraînement d'air. Nous discutons successivement ces deux régimes.

Pour des vitesses d'immersion V inférieures à un seuil $V_c \approx 50 \text{ cm.s}^{-1}$, seul un mince film d'air est entraîné dans l'expérience modèle. C'est aussi le cas (et une nécessité) pour l'araignée vivante quand elle sort de sa cloche. Or pour quitter cette interface air/eau, l'argyronète n'utilise pas ses pattes arrières, si bien qu'on est alors très proche du système modèle. Sur les films de sortie de cloche dont nous disposons (tableau 2.2), nous mesurons des vitesses V entre 0.3 et 4 cm.s^{-1} , donc nettement inférieures au seuil V_c mesuré sur le système modèle, ce qui permet de comprendre comment l'araignée parvient à s'extraire sans bulle de sa cloche, et en minimisant la quantité d'air entraîné. En supposant alors un régime de Landau-Levich, l'épaisseur du film d'air s'écrit $h \approx a(\eta_a V / \gamma)^{2/3}$, en notant η_a la viscosité de l'air. Pour $V \approx 1 \text{ cm.s}^{-1}$, cette épaisseur vaut $3.10^{-3} \left(\frac{10^{-5} \cdot 10^{-2}}{10^{-1}} \right)^{2/3}$, c'est-à-dire une fraction de micron, ce qui implique que l'épaisseur réellement emmenée atteint alors une valeur plancher, qui correspond à la taille des poils de l'abdomen [92].

Pour une vitesse d'entraînement V supérieure au seuil V_c , une biboule emporte une bulle dont le volume se compare à celui de son "abdomen" et qui augmente avec V . Dans le cas de l'argyronète, le seuil de capture de bulle est décalé : les vitesses réelles pour lesquelles une bulle est emportée par l'araignée vivante sont plus faibles que V_c , mais la nature même de l'entraînement est différente : non seulement le corps bouge, mais il en est de même des pattes, qui participent à la création de la cavité, permettant donc d'abaisser très significativement le seuil d'entraînement des bulles. Sans pattes, l'araignée devrait quitter l'interface à une vitesse $V \geq V_c$ sur un temps $\tau \approx R/V_c$ de l'ordre de la dizaine de millisecondes (temps qu'elle met pour s'extraire de l'interface), ce qui implique une accélération V_c/τ de l'ordre de $5g$ sans doute rédhibitoire. Le système modèle ici s'écarte de la

réalité de l'araignée, mais il montre bien l'existence d'un seuil d'entraînement des bulles, ainsi que la possibilité d'en moduler le volume via la vitesse. Le volume d'une bulle emportée par l'araignée semble bien augmenter avec la vitesse de l'anneau formé par les pattes (tableau 2.1), une dépendance observée pour une biboule où cette augmentation est linéaire (figure 2.11). Il n'est pas facile de consolider cette comparaison, l'araignée quittant l'interface avec sa bulle dans un intervalle étroit de vitesses.

Nous avons enfin montré que c'est la superhydrophobie de son abdomen qui permet à l'argyronète d'entraîner des bulles ayant un volume d'air élevé (de l'ordre de 60 à 140 μL , tableau 2.1), qu'une simple hydrophobie ne permet pas. Les bulles ainsi entraînées par l'araignée ont des volumes de l'ordre de ceux obtenus par une biboule à condition de la pourvoir de pattes : les volumes Ω capturés sont en moyenne de $110 \pm 30 \mu\text{L}$ pour l'araignée, ce qui correspond au maximum de $105 \pm 10 \mu\text{L}$ pour une biboule à pattes. On comprend ainsi que les pattes ont aussi pour rôle de maximiser le volume d'air emporté, permettant aux araignées de minimiser le nombre de trajets nécessaires pour construire une cloche ($\Omega_{cloche}/\Omega \approx 2500/110 \approx 20$ aller-retours). Enfin, l'expérience modèle a mis en évidence une variation du volume d'air emporté avec le diamètre de l'abdomen, à vitesse d'entraînement donnée. On pourrait vérifier s'il en est de même dans la réalité, en filmant les tribulations d'argyronètes de différentes tailles, mâles ou femelles, jeunes ou adultes.

2.4 Clin d'oeil

Notre araignée n'intéresse pas que les scientifiques. Elle a aussi attiré l'oeil acéré du célèbre réalisateur japonais, Miyazaki, qui en a fait en 2006 la tête d'affiche de son court-métrage intitulé "Monmon, l'araignée aquatique" où dans un véritable hommage au monde superhydrophobe, il envisage l'amour impossible de l'argyronète (animal de volume) et du gerris (animal de surface). Et comme nous restons de grands enfants, en voici quelques images (figure 2.25), où nous pouvons admirer la précision de ses observations [64].



FIGURE 2.25 – L'argyronète aquatique sous le pinceau de Miyazaki.

Chapitre 3

Superhydrophobie élastosensible

Sommaire

3.1 Surfaces élastiques en PDMS	57
3.1.1 Élasticité du PDMS	57
3.1.2 Propriétés de mouillage	59
3.2 Comportement des textures molles	65
3.2.1 Visualisation des textures	65
3.2.2 Flambage élasto-capillaire	68
3.2.3 Interaction goutte/textures	70

Travail effectué par Martin Coux pendant son stage de Master 2 - Physique des liquides

Les poils qui recouvrent l'abdomen de l'Argyronète aquatique sont flexibles et tous orientés dans le même sens. On peut se demander si cette élasticité joue un rôle dans les propriétés superhydrophobes de son abdomen. Il existe en effet des plantes recouvertes de poils flexibles et hydrophiles qui ont pourtant la propriété d'être superhydrophobes [5] : c'est le cas par exemple de l'*Alchemilla mollis*, ou Manteau de Notre-Dame (Lady's Mantel en anglais) (figure 3.1).

L'origine de cette superhydrophobie est donc différente de celle de la feuille de lotus. C'est ce qu'ont démontré Otten et Herminghaus [68], puis cela a été discuté par Bernardino et al. [8]. Dans le cas de la feuille de lotus, une gouttelette d'eau repose sur le dessus de piliers recouverts d'une cire hydrophobe. De l'air est alors piégé sous la goutte qui ne touche que très peu de solide, ce qu'elle fait en outre avec un angle de contact supérieur à 90° localement. L'angle de contact macroscopique d'une telle goutte devient alors très grand et proche de 180° . Dans le cas de l'Alchémille molle, le mécanisme est différent. Otten et al. ont montré que l'angle de contact de l'eau sur un poil de la feuille est inférieur à 60° , en faisant évaporer une goutte sur le poil et en observant le comportement de la ligne de contact : les poils sont donc hydrophiles. Ceci est surprenant, car on s'attendrait à ce qu'une surface recouverte de poils hydrophiles soit superhydrophile, or l'inverse est observé.



FIGURE 3.1 – Gouttes de rosée sur le Manteau de Notre-Dame. Photographie tirée de mooseyscountrygarden.com.

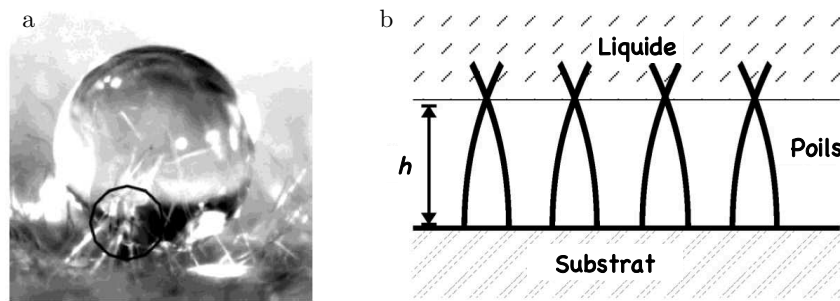


FIGURE 3.2 – Schéma de l'organisation des poils à la surface de l'Alchémille molle, en contact avec une goutte d'eau posée sur la feuille. Figures tirées de [68].

Lorsqu'une goutte d'eau est posée sur cette feuille, l'interface eau/air se déforme de sorte à créer une attraction entre poils, ce qui a pour effet de les rassembler en paquets. Pour cela, les poils se courbent, leur coûtant de l'énergie élastique. Il existe une configuration optimale de paquets qui minimise l'énergie de surface et l'énergie élastique de ce système. Lorsque cette configuration est atteinte, appuyer sur la goutte pour tenter de lui faire toucher le fond de la surface aurait pour effet de courber davantage les poils et donc coûterait cher en énergie. L'énergie élastique assure donc la répulsion de l'eau par rapport à la surface de la feuille. C'est ainsi qu'une goutte reste sur le sommet des paquets de poils sur le Manteau de Notre-Dame, et que cette feuille collecte la rosée qui roule alors dans son creux (figure 3.1). Bernardino et al. [8] étudient de manière plus quantitative ce comportement. Leur modèle ne prend pas en compte les ponts capillaires qui peuvent exister entre les poils etc., mais ils montrent de façon générale que pour qu'un état superhydrophobe sur des poils hydrophiles élastiques ait lieu, il faut que les poils se courbent énormément, sur une échelle comparable à leur longueur. Ils soulignent que l'équilibre entre les énergies élastique et de surface est en réalité difficile à réaliser pour une plante comme pour une surface synthétique. La nature est encore une fois surprenante d'ingéniosité.

Nous avons trouvé intéressant de coupler ces deux modes de superhydrophobie ("lotus" et "alchémille molle"), en introduisant de l'élasticité dans les piliers d'une feuille de lotus artificielle couverts d'une chimie hydrophobe. On peut ainsi étudier l'effet de l'élasticité sur les propriétés de mouillage d'une telle surface. Pour cela, nous fabriquons des surfaces superhydrophobes dont les textures (piliers) sont en élastomère, ici du Polydiméthylsiloxane (PDMS) (voir chapitre 1), dont nous faisons varier l'élasticité. Nous étudions ensuite les propriétés de mouillage de ces nouvelles surfaces surperhydrophobes élastiques.

3.1 Surfaces élastiques en PDMS

3.1.1 Élasticité du PDMS

Le PDMS est un élastomère dont les caractéristiques mécaniques, dont l'élasticité, dépendent d'un certain nombre de paramètres, en particulier du taux de réticulant utilisé dans la préparation par rapport à la quantité de monomère, du temps et de la température de cuisson [32]. Nous avons travaillé ici avec du PDMS Sylguard 184, que nous faisons réticuler à température fixée (90°C), pendant une durée également bien définie (22 heures). Le seul paramètre que nous avons fait varier est donc le taux de réticulant utilisé dans les mélanges avec le monomère.

Nous avons préparé des PDMS avec des taux de réticulant allant de $1/30 \approx 3 \text{ w\%}$ pour les plus mous à 20 w% pour les plus durs, puis caractérisé leur élasticité en mesurant leur module de Young E en traction (figure 3.3a). Pour cela on réalise des bandelettes rectangulaires de PDMS pour chaque taux de réticulant, qu'on fixe à une éprouvette (support). Un PDMS dont le taux de réticulant vaut 1/10 w% présente un comportement élastique jusque dans les grandes gammes de déformation. Nous avons vérifié qu'un PDMS faiblement réticulé (taux de réticulant de 3 w%) présentait le même type de comportement, ce que l'on observe lorsqu'on étudie la réponse du matériau dans le régime des grandes déformations. On trace pour cela la contrainte vraie σ appliquée en fonction de la déformation vraie ϵ (pour s'affranchir des dimensions de l'éprouvette) (figure 3.3b). En comparant les chemins aller et retour (parties haute et basse de la courbe respectivement), on constate que l'hystérésis est assez peu marquée, signe que l'allongement Δl du matériau est réversible malgré le fait qu'on explore ici le régime des grandes déformations. Or cette réversibilité est caractéristique d'un comportement élastique. Un faible taux de réticulation ne change donc pas la nature du comportement du PDMS.

Pour mesurer les modules de Young E de l'élastomère pour différents taux de réticulants, on se place dans le régime des petites déformations, ce qui a l'avantage de rendre cette mesure plus rapide. E correspond alors à la pente de la droite obtenue par régression linéaire de la courbe représentant la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale, c'est-à-dire de l'élongation. On fait

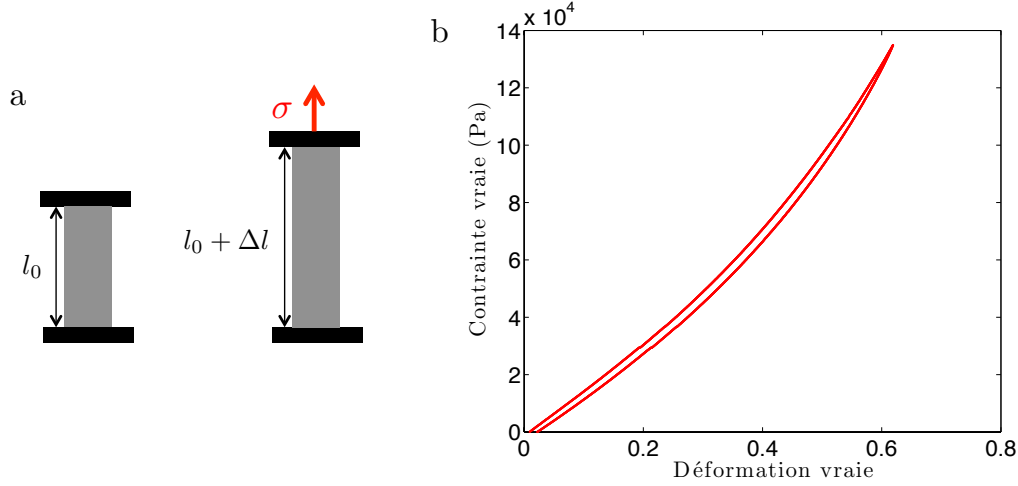


FIGURE 3.3 – a. Schéma de principe d’une expérience de traction. La bandelette de PDMS (gris) de longueur initiale l_0 est attachée à une éprouvette (noir), sur laquelle on applique une contrainte σ . b. Contraente vraie en fonction de la déformation vraie pour un PDMS avec un taux de réticulation de 1/30 w% sur un cycle aller-retour (haut-bas) de grande déformation.

cette régression linéaire sur la partie de la courbe correspondant à une déformation comprise entre 0 et 5%. On trouve ainsi que le PDMS le plus mou (taux de réticulation à 1/30 w%, réticulé à 90°C pendant 22 heures), possède un module de Young de 202 kPa. L’ensemble de ces mesures est porté sur la figure 3.4 en fonction du taux de réticulation.

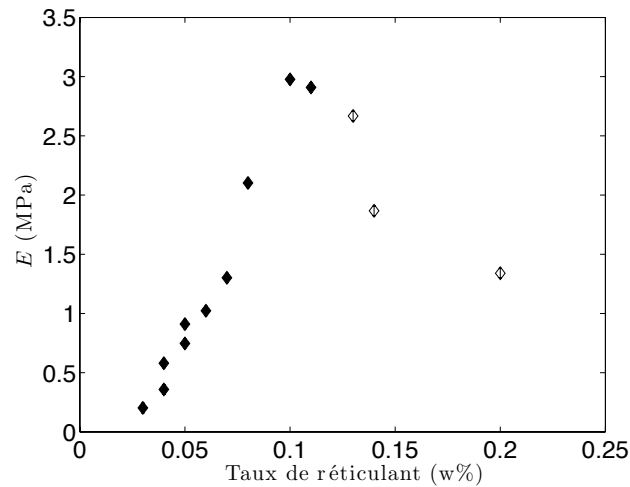


FIGURE 3.4 – Evolution du module de Young E du PDMS en fonction du taux de réticulant exprimé en pourcentage massique. Les courbes en pointillés servent de guides pour l’œil.

Les résultats obtenus montrent que le module de Young du PDMS est maximal dans nos conditions opératoires pour un taux de réticulant de 1/10 w%. Il vaut alors 3 MPa. Pour des rapports

inférieurs à cet optimum, E décroît quasi-linéairement avec le taux de réticulation. Chose étonnante, il décroît aussi pour des rapports réticulant/PDMS supérieurs à 1/10 w%. Nous interprétons cela comme une action de l'agent réticulant sur lui-même, entraînant une chute de son activité. Ceci explique pourquoi dans le domaine de la microfluidique, on utilise systématiquement des taux de réticulation de 1/10 w% pour les systèmes en PDMS.

Nous pouvons donc fabriquer des surfaces à micro-piliers en PDMS plus ou moins réticulé à partir d'un même moule en élastomère d'une surface en silicium (voir chapitre 1). Les piliers sont cylindriques de diamètre $2b = 2.5 \mu\text{m}$, de hauteur $h = 10 \mu\text{m}$, et qui sont espacés par le pas du réseau (carré) $d = 10 \mu\text{m}$. Nos données de mesures de modules de Young nous permettent de connaître l'élasticité des textures pour chacune des surfaces. Ces modules varient d'un ordre de grandeur, de 200 kPa à 3 MPa, et les plus dures d'entre elles sont environ 1000 à 10000 fois plus molles que la surface modèle en silicium dont le module de Young est de l'ordre du GPa.

3.1.2 Propriétés de mouillage

On étudie à présent les effets éventuels de l'élasticité des piliers d'une surface superhydrophobe sur ses propriétés de mouillage statique et dynamique.

Hystérésis d'angle de contact

Nous caractérisons dans un premier temps les propriétés de mouillage statique d'une goutte d'eau millimétrique posée sur ces surfaces aux textures plus ou moins molles. Il est important de vérifier dans un premier temps que le mouillage de la goutte d'eau ne change pas avec le taux de réticulant sur une surface lisse ; en effet, la proportion de réticulant pourrait modifier la chimie de surface du PDMS et donc le degré d'adsorption de l'eau sur ce matériau. Pour cela, nous mesurons les angles d'avancée et de reculée d'une goutte d'eau sur une surface lisse de PDMS plus ou moins réticulés (figure 3.5b), en gonflant et dégonflant une goutte d'eau. Lors du gonflement, l'angle d'avancée θ_a correspond à l'angle pour lequel le diamètre de la ligne de contact commence à augmenter. De même, l'angle de reculée θ_r est celui à partir duquel le diamètre de la ligne de contact diminue quand on pompe l'eau dans la goutte (figure 3.5a). Cette technique permet de mesurer des angles de reculée de l'ordre de 90° ou inférieurs.

Les angles de contact d'avancée et de reculée d'une goutte d'eau sur une surface lisse de PDMS ne sont pas modifiés par le taux de réticulant contenu dans le PDMS : θ_a reste compris entre 115° et 120° et θ_r vaut 95° en moyenne. Ceci est sans doute lié au fait que nous silanisons nos surfaces pour justement avoir la chimie de surface la plus constante possible, ce qui semble bien être le cas. On

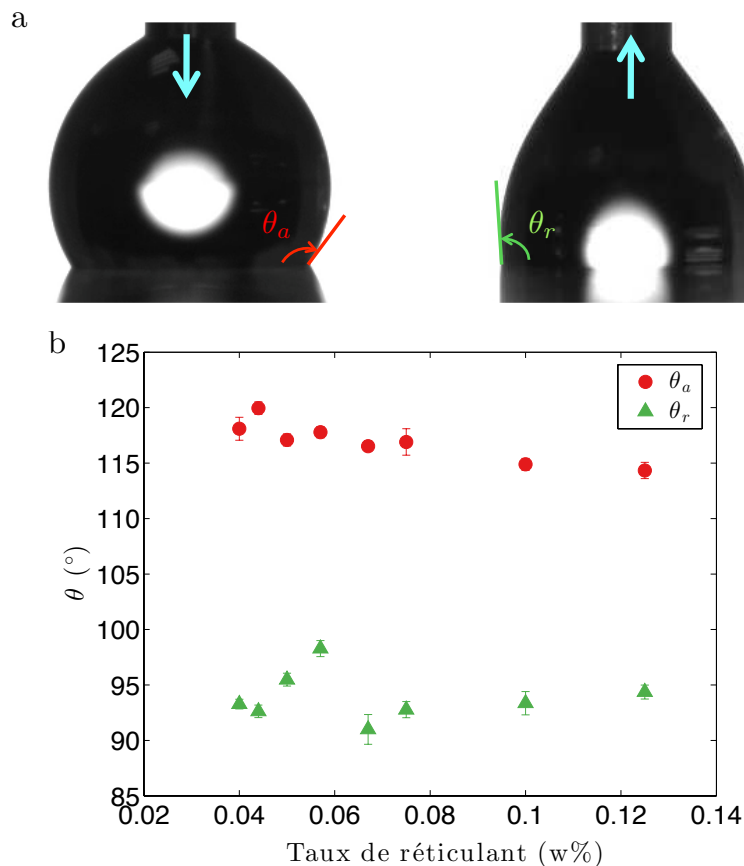


FIGURE 3.5 – a. Images de gonflement (gauche) et dégonflement (droite) d’une goutte d’eau sur une lisse surface hydrophobe en PDMS. L’angle pour lequel le diamètre de la ligne de contact augmente quand on gonfle la goutte est l’angle d’avancée θ_a et l’angle correspondant au début de la diminution du diamètre de la goutte quand on pompe l’eau est l’angle de reculée θ_r . b. Evolution des angles d’avancée (ronds rouge) et de reculée (triangles vert) en fonction du taux de réticulation du PDMS sur une surface lisse silanisée.

observe cependant une hystérésis $\Delta\theta \approx 25^\circ$, qui est sûrement due au fait que la surface de PDMS n’est pas parfaitement lisse mais présente des aspérités physiques, ou chimiques si la silanisation n’est pas parfaitement homogène, par exemple [23, 46].

L’indépendance des angles de contact avec le taux de réticulation étant vérifiée, on détermine alors les angles de contact pour une goutte d’eau posée sur les surfaces superhydrophobes en PDMS, en fonction de l’élasticité des textures (figure 3.6b). Pour cela, on déplace délicatement une goutte d’eau sur la surface à l’aide d’une aiguille, et on mesure les angles θ_a et θ_r pour lesquels elle commence à avancer ou reculer (figure 3.6a).

On constate que l’angle d’avancée θ_a varie peu avec l’élasticité des textures : il vaut $170 \pm 5^\circ$. L’angle de reculée en revanche est notablement modifié par les changements de taux de réticulant. Les surfaces fortement réticulées (les plus dures) présentent un θ_r compris entre 150 et 155° , tandis

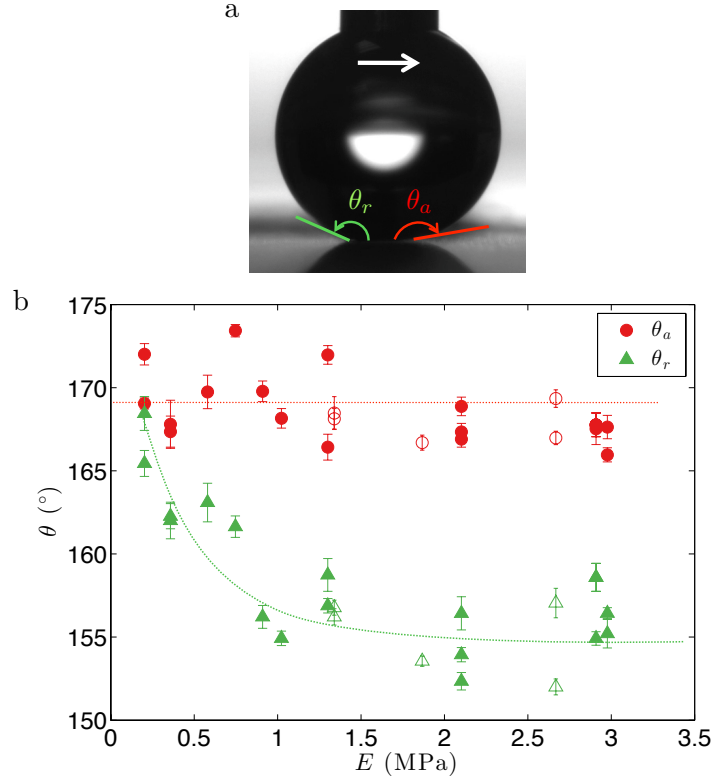


FIGURE 3.6 – a. Goutte d’eau de rayon $500\ \mu\text{m}$ déplacée à faible vitesse ($\approx 40\ \mu\text{m.s}^{-1}$) sur une surface superhydrophobe à l’aide d’une seringue. b. Evolution des angles de contact d’avancée θ_a et de reculée θ_r d’une goutte d’eau millimétrique avec le module d’Young E des textures (piliers). Les symboles creux correspondent à des surfaces dont le taux de réticulant est compris dans la partie droite de la courbe 3.4. Les courbes en pointillés servent de guides pour l’oeil.

que les surfaces dont le taux de réticulant est le plus faible, donc les plus molles, présentent un angle de reculée pouvant atteindre une valeur supérieure à 165° . La faible variation de θ_a entre les différentes surfaces n’est pas une surprise : l’avancée de la ligne de contact est un mécanisme assez peu dépendant de la surface, or nos différentes surfaces étant censées avoir les mêmes rugosités, cela paraît naturel. En effet, la fraction surfacique de la surface utilisée vaut 5%, d’après la figure 3.5, l’angle d’avancée sur une surface lisse vaut 120° , et l’équation de Cassie Baxter 1.11 prévoit pour de telles valeurs, un angle d’avancée sur la surface rugueuse d’environ 167° , ce qui est très proche de la valeur trouvée ici. L’augmentation de θ_r avec la mollesse des surfaces est en revanche plus étonnante. Pour comparer l’adhésion relative de ces surfaces, on peut tirer de ces mesures d’angles de contact, l’hystérésis d’angle de contact $\Delta\cos\theta$ pour chaque élasticité de pilier et regarder son évolution avec leur module de Young (figure 3.7).

L’hystérésis d’angle de contact augmente avec le module de Young E des piliers : il est proche de zéro pour les surfaces les plus molles, et vaut en moyenne 0.07 pour les plus dures (3 MPa). De plus, l’hystérésis $\Delta\cos\theta$ d’une goutte posée sur la surface originale en silicium (E de l’ordre du GPa) est

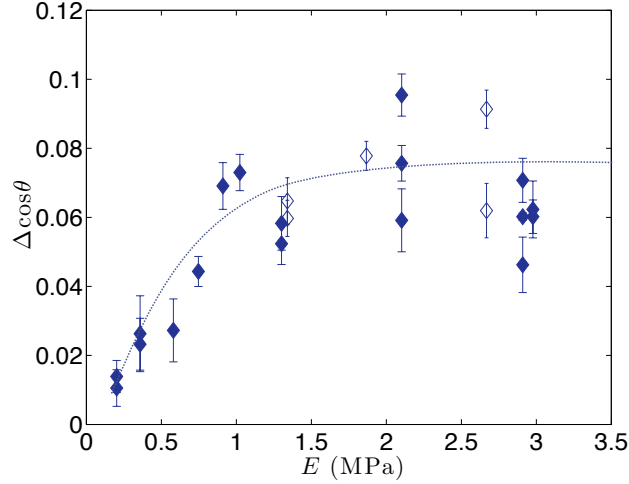


FIGURE 3.7 – Évolution de l'hystérésis d'angle de contact $\Delta \cos \theta$ en fonction du module d'Young E des piliers. Les symboles creux correspondent à des surfaces dont le taux de réticulant est compris dans la partie droite de la courbe 3.4. La courbe en pointillés sert de guide pour l'oeil.

d'environ 0.3, donc bien supérieure à celle observée sur les surfaces en PDMS. Ceci traduit que plus les piliers sont mous, moins la goutte va "coller" à la surface, jusqu'à quasiment ne plus adhérer du tout.

Pour confirmer ces résultats, nous avons effectué des expériences de dévalement de goutte sur les surfaces les plus dures (taux de réticulant = 1/10 w%, $E_{1/10} \approx 3$ MPa) et sur les surfaces les plus molles (taux de réticulant = 1/30 w%, $E_{1/30} \approx 200$ kPa soit environ $0.1E_{1/10}$). Pour cela, nous posons une goutte d'eau d'un volume de $4.2 \mu\text{L}$ sur chacune de ces deux surfaces que nous inclinons jusqu'à ce que la goutte dévale : l'angle de tilt correspondant noté α est directement lié au degré d'adhésion de la goutte sur la surface (figure 3.8).

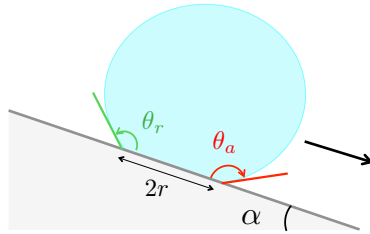


FIGURE 3.8 – Schéma de principe de l'expérience de dévalement d'une goutte d'eau (volume $4.2 \mu\text{L}$) posée sur une surface superhydrophobe. La ligne de contact a un rayon r et α est l'angle pour lequel l'eau dévale la pente formant ainsi un angle d'avancée θ_a et de reculée θ_r avec la surface.

En effet, au moment où la goutte dévale la pente, l'avant forme l'angle θ_a et l'arrière l'angle θ_r si bien que la force d'accrochage de la goutte est de la forme $\gamma \pi r \Delta \cos \theta$, r étant le rayon de la ligne de contact de la goutte avec le substrat. La force qui s'exerce sur la goutte et lui permet d'avancer

est son poids $4/3\pi R^3 \rho g \sin \alpha$. Ces deux forces s'équilibrent quand la goutte entre en mouvement. À partir de ces expériences de dévalement, on peut donc remonter à l'hystérésis d'angle de contact $\Delta \cos \theta$ de la goutte :

$$\Delta \cos \theta = \frac{4}{3} \pi \frac{\rho g R^3}{\gamma r} \sin \alpha \quad (3.1)$$

On compare les angles de tilt obtenus pour les surfaces dure et molle, ainsi que les valeurs des hystérésis correspondantes tirées de l'équation 3.1 qu'on notera $\Delta \cos \theta_{tilt}$ et celles mesurées par le déplacement d'une goutte sur une surface horizontale (figure 3.7). La table 3.1 montre le résultat de cette comparaison.

Taux de réticulant (w%)	Angle de tilt α (°)	$\Delta \cos \theta_{tilt}$	$\Delta \cos \theta$
1/10	7.41	0.057	0.06
1/30	2.39	0.01	0.01

TABLE 3.1 – Résultat des expériences de dévalement : angle de tilt α de la surface pour lequel la goutte posée se met à dévaler la pente, pour les taux de réticulant 1/10 et 1/30 w% et hystérésis correspondante calculée à partir de 3.1 ; comparaison avec l'hystérésis obtenue sur la figure 3.7.

On remarque que les hystérésis calculées à partir des expériences de tilt sont égales à celles mesurées sur une surface horizontale : ces deux méthodes de caractérisation sont équivalentes. On confirme ainsi que les surfaces les plus molles accrochent très peu l'eau puisqu'il suffit de les incliner de moins de 3° pour que des gouttelettes d'eau d'un volume de 4,2 μL (rayon 1 mm) se mettent en mouvement.

Mouillage dynamique

Pour compléter l'étude des propriétés de mouillage de ces textures hydrophobes élastiques, nous testons la résistance à l'empalement d'une goutte impactant la surface. Nous faisons donc tomber des gouttes de différentes hauteur H et observons à partir de quelle vitesse critique de chute V^* la goutte se plante au moins partiellement en état Wenzel (voir chapitre 1). Nous déterminons ainsi comment la vitesse critique d'empalement V^* évolue en fonction du module de Young E des piliers (figure 3.9).

On note d'abord que les expériences sont difficilement répétables. Sur une même surface, on trouve des vitesses critiques d'empalement différentes en fonction de l'endroit que la goutte frappe. De plus, sur deux surfaces ayant un même taux de réticulant, nous n'avons pas toujours trouvé les mêmes valeurs de V^* (figure 3.9a). On notera cependant que la vitesse critique d'empalement varie assez peu autour d'une valeur moyenne de 0.4 m.s⁻¹, même si on peut éventuellement deviner une

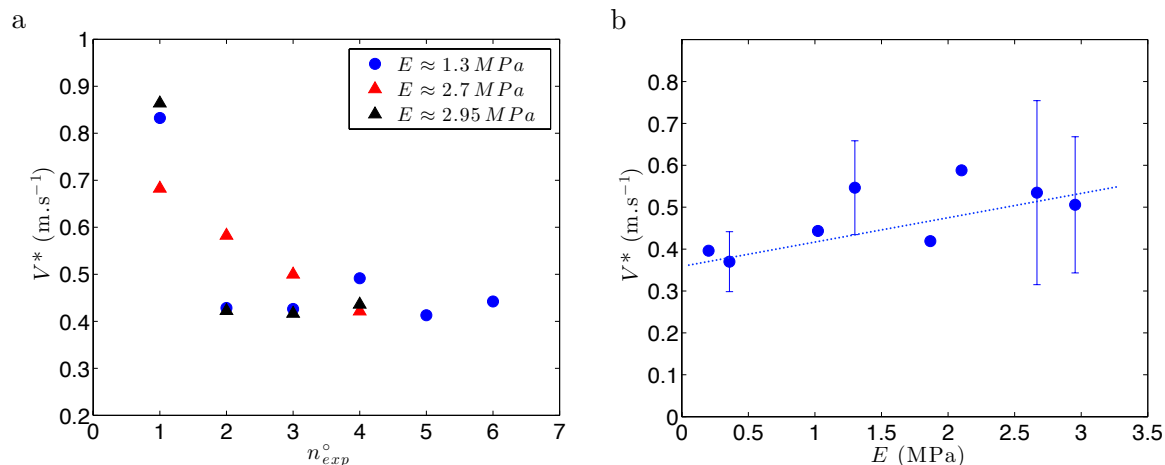


FIGURE 3.9 – a. Vitesse critique d'empalement V^* en fonction du numéro de l'expérience réalisée, pour trois modules de Young E différents. Pour E donnée, chaque expérience correspond à une surface différente. b. Évolution de la vitesse critique d'empalement V^* d'une goutte d'eau millimétrique sur une surface superhydrophobe en PDMS, en fonction de E . Les barres d'erreur corresponde aux valeurs extrêmes obtenues pour une valeur de E donnée (b).

légère augmentation (figure 3.9b). Cette valeur est d'ailleurs faible si on la compare à celle trouvée pour la surface modèle en silicium où elle est de l'ordre de 1.1 m.s^{-1} , dont le module de Young est de l'ordre du GPa, soit 1000 fois plus élevé que celui des surfaces en PDMS. Les surfaces étudiées ici ont des modules de Young qui finalement varient peu par rapport à cet écart avec la surface en silicium : il serait donc intéressant de mesurer V^* pour des surfaces dont E est de 0.4 m.s^{-1} à environ 1 m.s^{-1} .

Pour tenter de mettre en évidence un éventuel effet plus spectaculaire de l'élasticité des piliers sur la transition Cassie-Baxter/Wenzel, nous avons laissé s'évaporer une goutte millimétrique posée sur la surface (figure 3.10). Le rayon R de la goutte diminue au cours du temps. Arrive un moment où la courbure de l'interface eau/air au niveau de l'interstice entre les piliers et donc la pression capillaire sont trop élevés pour garder la goutte au dessus des textures, qui tombe alors en état Wenzel. On mesure le rayon critique R^* pour lequel on observe une telle transition.

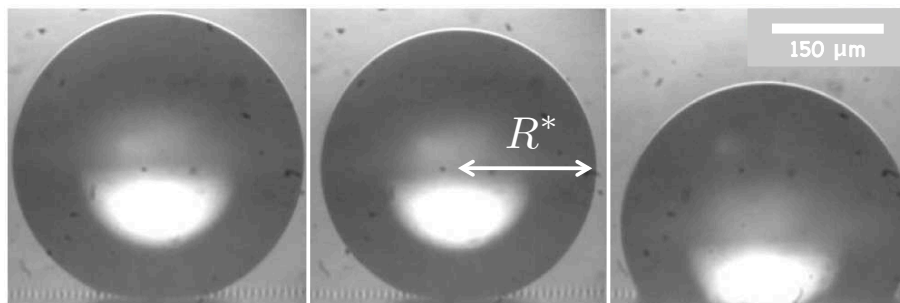


FIGURE 3.10 – Photographies d'une goutte posée sur une surface superhydrophobe; la première est prise à un temps t arbitraire, la seconde juste avant la transition Cassie-Baxter/Wenzel, la dernière 400 ms après.

Taux de réticulant (w%)	R^* (μm)
1/10	169 ± 7
1/30	234 ± 32

TABLE 3.2 – Valeurs du rayon critique R^* correspondant à l’expérience de la figure 3.10, pour des surfaces dure (1/10 w%) et molle (1/30 w%).

Là encore, les variations sont peu importantes, mais elles vont toutefois dans le même sens : la transition se produit à un rayon R^* plus grand. D’après les expériences d’impact et d’évaporation précédentes, il semblerait que les surfaces plus molles présentent un état CB légèrement plus fragile que les surfaces les plus dures. Ceci est intuitif mais en même temps curieux, puisque nous avons vu précédemment que les surfaces molles étaient plus superhydrophobes que les surfaces les plus dures. Les propriétés statique (l’adhésion) et dynamique (transition CB/Wenzel) de mouillage de ces surfaces superhydrophobes aux textures élastiques semblent donc évoluer en sens opposé en fonction du module du PDMS.

Étant donné la faible variation des propriétés de mouillage dynamique avec l’élasticité des surfaces, nous cherchons surtout dans la suite à comprendre la diminution de l’adhésion d’une goutte sur de telles surfaces quand on les rend plus molles.

3.2 Comportement des textures molles

3.2.1 Visualisation des textures

Une première étape est de visualiser les structures des textures en fonction du taux de réticulation : les différences d’adhésion sont peut-être dues à une morphologie différente des surfaces. Nous avons donc imagé les surfaces les plus dures (taux de réticulant 1/10 w%) ainsi que les plus molles (taux de réticulant 1/30 w%) au microscope électronique à balayage (MEB).

Surfaces dures (1/10 w% de réticulant)

Les surfaces les plus dures (figure 3.11) ont bien la même structure que la surface d’origine en silicium : un réseau carré de piliers cylindriques, de diamètre $2b = 2.5 \mu\text{m}$, de hauteur $h = 10 \mu\text{m}$ et de pas $d = 10 \mu\text{m}$. Cependant, il arrive parfois, accidentellement, que ces surfaces ne soient pas homogènes. En effet, certaines zones présentent une irisation différente du reste de la surface quand on regarde à l’œil nu : quand on observe ces zones au MEB, on constate qu’une fraction non négligeable des piliers sont couchés (figure 3.12). Ces zones sont d’ailleurs suffisamment grandes (quelques millimètres carrés) pour y mener des mesures d’angles de contact. Nous avons ainsi effec-

tué des expériences de tilt sur une même surface dure (taux de réticulant 1/10 w%) dans deux zones différentes, une sur laquelle de nombreux piliers étaient couchés et une autre sur laquelle ils étaient debouts en grande majorité. Les valeurs d'angles de tilt sont alors significativement différentes : $\alpha_{\text{couché}} \approx 3.8 \pm 1.2^\circ$ et $\alpha_{\text{droit}} \approx 7.4 \pm 0.6^\circ$. La goutte adhère donc (environ deux fois) moins à la surface où les piliers sont couchés, mais l'hystérésis d'angle de contact correspondante est toutefois moins élevée que celle observée sur les surfaces les plus molles, pour lesquelles l'angle de tilt vaut 2.4° (tableau 3.1). Ces défauts étant accidentels (et probablement engendrés par la phase de démoulage), les caractérisations des propriétés de mouillage effectuées dans la partie précédente ont été menées sur les zones où les piliers sont droits, comme sur la figure 3.11.

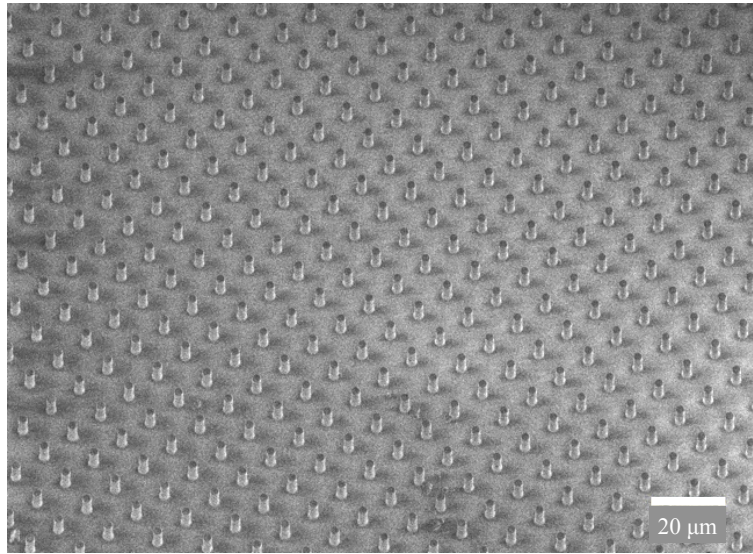


FIGURE 3.11 – Image MEB d'une surface superhydrophobe ayant un taux de réticulation de 1/10 w% (surfaces les plus dures). Les piliers cylindriques ont un diamètre $2b = 2.5 \mu\text{m}$, une hauteur $h = 10 \mu\text{m}$ et le pas du réseau carré est $d = 10 \mu\text{m}$. La barre d'échelle ne vaut que pour l'axe horizontal car la surface est inclinée de 25° .

Surfaces molles (1/30 w% de réticulant)

L'observation des surfaces molles met en évidence une morphologie très particulière : les piliers droits deviennent une exception, et les piliers couchés la norme (figure 3.13). Pour obtenir une telle image de la surface, il a fallu l'incliner d'un angle élevé (85°), car le faible relief des piliers couchés rend l'observation délicate. On a néanmoins l'impression que les piliers couchés ont la même longueur que les piliers dressés. On remarque aussi qu'ils sont tous couchés dans le même sens. On a vu dans la partie précédente qu'une goutte d'eau posée délicatement sur ces surfaces était en état Cassie-Baxter, ce qui suggère que l'eau repose sur le haut de l'arrondi des piliers couchés : les plots debout ne semblent pas avoir une densité suffisante pour soutenir la goutte en état fakir. Or la surface correspondant au dessus des plots couchés semble plus importante que celle correspondant au haut des piliers dressés de la surface dure, donc la fraction surfacique d'une surface molle touchée

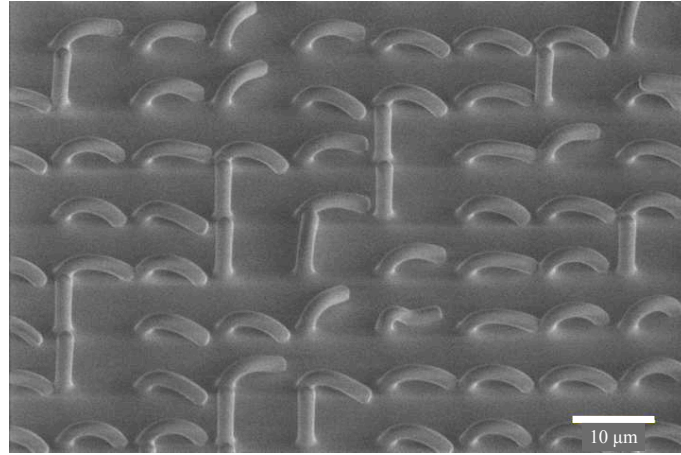


FIGURE 3.12 – Image MEB d’une zone de surface superhydrophobe ayant un taux de réticulation de 1/10 w%, ayant subi un accident : une grande fraction des piliers est couchée.

par le liquide en état CB est plus élevée que celle d’une surface dure. Sur ce seul critère, on pourrait donc observer un accrochage plus fort de la ligne de contact sur les textures [83], or on voit l’inverse.

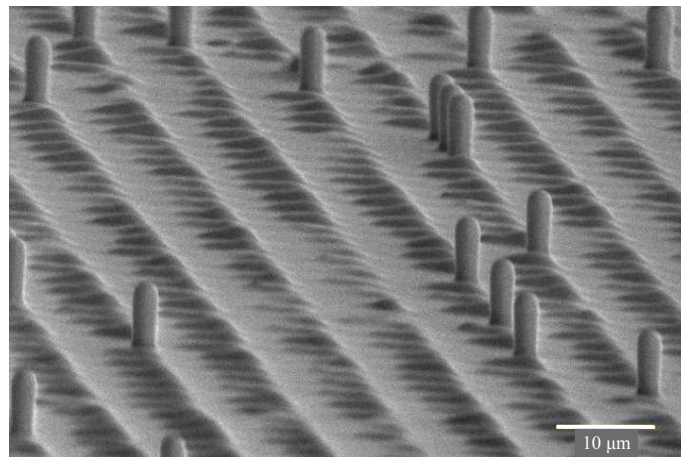


FIGURE 3.13 – Image MEB de structures souvent rencontrées sur les surfaces superhydrophobes les plus molles (taux de réticulation 1/30 w%). La surface est ici inclinée de 85° , la barre d’échelle ne vaut que pour la direction horizontale.

Les piliers debout semblent avoir une allure légèrement différente de celle des piliers de la surface la plus dure. On grossit donc davantage un de ces piliers pour tenter de préciser leur forme (figure 3.14). On constate que ces piliers n’ont plus une hauteur de $10\ \mu\text{m}$ mais plutôt de $5\ \mu\text{m}$, et que le sommet des plots n’est plus plat mais arrondi : les bords anguleux du cylindre initial ont disparu. L’accrochage de la ligne de contact sur le haut des piliers est donc plus faible. La goutte repose aussi sur les piliers couchés : ils présentent un flanc arrondi donc sont également peu propices à l’accrochage. Ces structures arrondies peuvent donc expliquer une hystérésis d’angle plus faible, malgré une légère augmentation de la fraction surfacique.

La présence des piliers couchés pourraient rendre la transition Cassie-Baxter/Wenzel sur ces surfaces plus aisée, comme il nous a semblé le voir dans les expériences d'impact et d'évaporation. Mais la fraction surfacique plus élevée et la forme courbée des piliers rendent cette transition moins claire que dans le cas de piliers debout : il est probable que la ligne de contact se déplace de manière continue le long des piliers couchés puis sur le PDMS lisse, ce qui est différent d'une transition CB/Wenzel classique, plus brutale, où l'interface eau/air se décroche du sommet des piliers pour tomber dans le fond des textures. Des expériences sont en cours pour caractériser plus en détail cette transition sur les surfaces molles, en contrôlant une augmentation régulière de la pression sur la goutte posée sur la surface (expériences de presses).

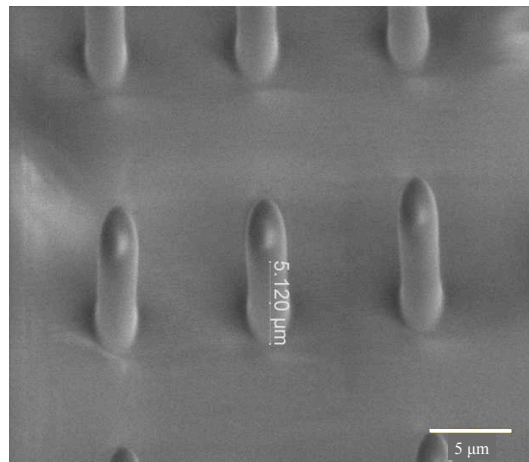


FIGURE 3.14 – Image MEB de piliers sur une des surfaces les plus molles (taux de réticulation 1/30 w%) : les piliers sont plus courts que ceux des surfaces dures ($h \approx 5 \mu\text{m}$ au lieu de $10 \mu\text{m}$), et ils ne présentent plus de bords anguleux. Le diamètre ($2.5 \mu\text{m}$) et le pas ($10 \mu\text{m}$) sont conservés.

Les textures des surfaces molles ont donc une morphologie très différente de celle des surfaces les plus dures. Ces différences entraînent nécessairement des changements dans les interactions entre le liquide et la rugosité de surface, et donc des variations des propriétés de mouillage. Il est primordial de tenter de comprendre les phénomènes à l'origine de ces différences de morphologie, et en particulier de la présence de piliers couchés.

3.2.2 Flambage élasto-capillaire

On peut dans un premier temps se demander ingénument si les piliers mous couchés ne sont pas le résultat de leur flambage sous leur propre poids. La force nécessaire à faire flamber un pilier de hauteur h s'écrit :

$$F_{el} = \frac{B}{h^2} \quad (3.2)$$

où B est la rigidité de courbure, qui vaut dans le cas d'une tige flexible de rayon b [54, 102] :

$$B = \frac{\pi}{4} E b^4 \quad (3.3)$$

On en déduit l'expression de la force élastique nécessaire pour faire flamber un pilier :

$$F_{el} \sim \frac{E b^4}{h^2} \quad (3.4)$$

F_{el} est donc de l'ordre de 10^{-8} N pour un module élastique $E \approx 10^6$ Pa. Le poids d'un pilier $F_p = \rho g \pi h b^2$, avec $\rho \approx 10^3$ kg.m $^{-3}$, est de l'ordre de 10^{-13} N. Les piliers ne peuvent se coucher sous l'effet de leur poids.

Lorsque nous démoulons les surfaces en PDMS, nous leur imposons de fortes contraintes. Nous devons tirer sur les contre-moules assez fort pour faire sortir chaque pilier du trou dans lequel il a été moulé. Quoique les moules soient silanisés, il existe une adhésion PDMS-PDMS qui oblige l'utilisateur à imposer une force significative sur des surfaces de l'ordre de la dizaine de μm^2 (pour chaque pilier), donc une contrainte énorme. Un pilier ainsi étiré sous cette contrainte peut se courber et interagir avec la surface horizontale au fond des textures. Nous supposons que ce sont ces contraintes qui sont à l'origine des piliers couchés. Contrairement à ce qu'on pourrait penser, leur élasticité ne les ramène pas à leur état "debout". Aux échelles considérées, l'attraction des piliers avec la surface est en effet très forte. La force d'adhésion PDMS/PDMS résulte du gain en énergie lié à la suppression de deux interfaces PDMS/air au niveau du sommet du pilier et de la surface lisse (on suppose dans un premier temps que le collage se fait par le sommet), et est donc de la forme $F_\gamma \sim \gamma b$, où γ est la tension superficielle PDMS/air (≈ 20 mN.m $^{-1}$). On peut déterminer la hauteur de pilier h_{min} à partir de laquelle cette force devient supérieure à la force de rappel élastique $F_{el} \sim E b^4 / h^2$ (3.4). On trouve ainsi :

$$h_{min} \sim b \sqrt{\frac{E b}{\gamma}} \quad (3.5)$$

Le terme de droite de 3.5 correspond à la longueur élasto-capillaire $L_{EC} \sim \sqrt{E b^3 / \gamma}$ d'une tige flexible de rayon b . Elle donne l'ordre de grandeur de la déformation élastique engendrée par une interface liquide, correspondant ici à l'adhésion du PDMS sur lui-même : toute tige plus longue que L_{EC} se courbera sous l'effet de cette interface (ou de cette adhésion). Pour des piliers de diamètre $2b = 2.5$ μm et de module de Young $E \approx 10^6$ Pa (mollesse typique), la hauteur h_{min} des piliers à partir de laquelle la force d'adhésion est suffisante pour garder les piliers couchés est $h_{min} \approx 7$ μm . La hauteur des piliers des surfaces dures vaut 10 $\mu\text{m} > h_{min}$, et sont donc suffisamment hauts pour que l'adhésion les maintiennent couchés, collés par le sommet. Un tel collage correspondrait donc aux piliers couchés des zones accidentées des surfaces dures (figure 3.12).

En effet, d'après l'image au MEB de la figure 3.14, les piliers mous ne mesurent que 5 μm de hauteur (figure 3.14). D'ailleurs on peine à distinguer le profil des piliers mous sur l'image MEB de la figure 3.13. L'adhésion du pilier mou sur le PDMS lisse pourrait alors se faire non plus par le sommet mais

sur une partie de la hauteur h du pilier (voir toute sa hauteur). Ceci pourrait alors expliquer qu'on ait du mal à le distinguer avec le MEB. Pour une telle adhésion on aurait alors $\gamma h \sim Eb^4/h^2$, soit :

$$h_{min} \sim b \left(\frac{Eb}{\gamma} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.6)$$

On trouve alors $h_{min} \approx 3.5 \mu\text{m} < h \approx 5 \mu\text{m}$. Le pilier mou est donc assez long pour rester coller à la surface sur au moins la moitié de sa hauteur.

Le faible module élastique des plots couplé à la forte contrainte que nous leurs imposons en décollant la surface du moule, suffirait donc à coucher les piliers mous et à les maintenir dans cet état.

En observant l'orientation des piliers couchés sur les accidents des surfaces dures (figure 3.12) mais surtout sur les surfaces molles (figure 3.13), on constate qu'ils ont tous la même orientation. Ceci peut être dû au fait que lorsqu'on tire la surface pour la sortir du moule, on tire dans une seule et même direction, si bien qu'on déforme les piliers avec un certain angle par rapport à la surface qui est le même pour tous.

3.2.3 Interaction goutte/textures

Cette orientation commune à tous les piliers couchés pourrait également trouver son origine dans les expériences de mesures d'angle de contact par déplacement ou par dévalement de la goutte dans une direction sur la surface. L'énergie liée à la déformation et au décrochage de la ligne de contact sur un défaut peut en effet être importante. Il a déjà été observé dans des études précédentes, qu'une goutte s'évaporant sur une surface superhydrophobe à piliers mous en PDMS a pour effet de courber et de coucher les piliers sur lesquels la ligne de contact s'accroche et se décroche, laissant ainsi une empreinte sur les surfaces [119, 20]. Nous avons donc regardé ce qui se passe au niveau de l'interaction entre ligne de contact et piliers quand une goutte posée en état Cassie-Baxter sur une surface dure (taux de réticulant de 1/10 w%) (figure 3.15) et molle (taux de réticulant de 1/30 w%) (figure 3.16) est aspirée ou s'évapore. Les surfaces en PDMS étant transparentes, nous pouvons observer la ligne de contact au microscope optique et filmer à l'aide d'une caméra en sortie de l'objectif.

On pose dans un premier temps une grosse goutte d'eau de rayon supérieur à la longueur capillaire a sur une surface dure, et on aspire à l'aide d'une seringue. On observe que la ligne de contact se déplace vers le centre de la goutte (figure 3.15), mais que les piliers ne changent pas d'orientation sous son passage : ils sont donc assez rigides pour ne pas se coucher sous l'effet du décrochage de la ligne de contact.

De même, on pose une goutte d'eau sur une surface très molle (taux de réticulant 1/30 w%), on la laisse s'évaporer, et on observe l'évolution de la ligne de contact sur les piliers (figure 3.16).

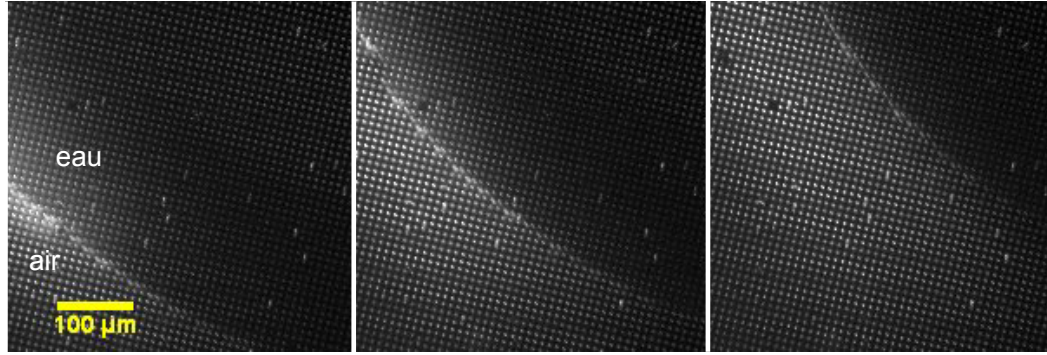


FIGURE 3.15 – Chronophotographies d’une grosse goutte de rayon $R > a$ posée sur une surface dure (taux de réticulant 1/10 w%), et aspirée. Photographies prises toutes les 7.5 secondes.

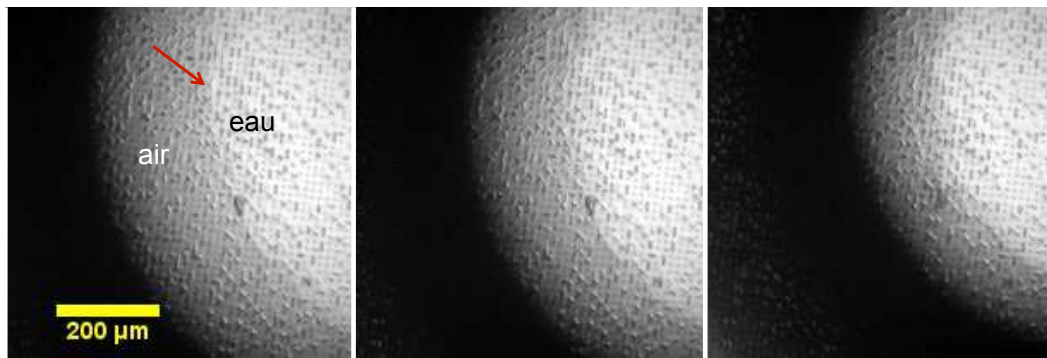


FIGURE 3.16 – Chronophotographies d’une goutte posée sur une surface molle (taux de réticulant 1/30 w%). Le temps entre deux photographies vaut 800 s. La flèche rouge indique la ligne de contact de la goutte qui s’évapore.

On constate qu’au passage de la ligne de contact, les piliers qui sont debout ne se couchent pas, et ceux qui sont déjà couchés le restent aussi. En comparant des surfaces ayant déjà servi et d’autres fraîchement synthétisées, nous avons aussi constaté que les défauts étaient présents dès la fin du processus de fabrication. On observe également ici que la ligne de contact repose bien sur les piliers couchés de la surface, comme nous l’avons supposé précédemment, ce qui confirme que cette faible rugosité (car faible hauteur) est suffisante pour maintenir l’eau en état Cassie-Baxter.

L’absence d’action de la ligne de contact sur les piliers durs comme mous, tend donc à confirmer que la présence de piliers couchés sur les surfaces molles est due à la contrainte d’élongation qu’on exerce sur les piliers mous au moment du démoulage de la surface. Plus le module élastique E des piliers est faible, plus les piliers vont être sensibles à cette contrainte et donc plus le nombre de piliers couchés augmente. Ainsi, les surfaces dures ne présentent que des déformations locales, des accidents, mais l’état de référence est une surface avec des piliers droits conformes à la surface d’origine en silicium. Les surfaces molles, en revanche, ne ressemblent plus du tout au modèle. La proportion de piliers verticaux est très faible et la surface présente des structures molles aux contours arrondis. On peut alors reprendre le diagramme présentant le module d’Young E du PDMS en fonction du taux

de réticulant (figure 3.4) et y superposer les morphologies observées (figure 3.17).

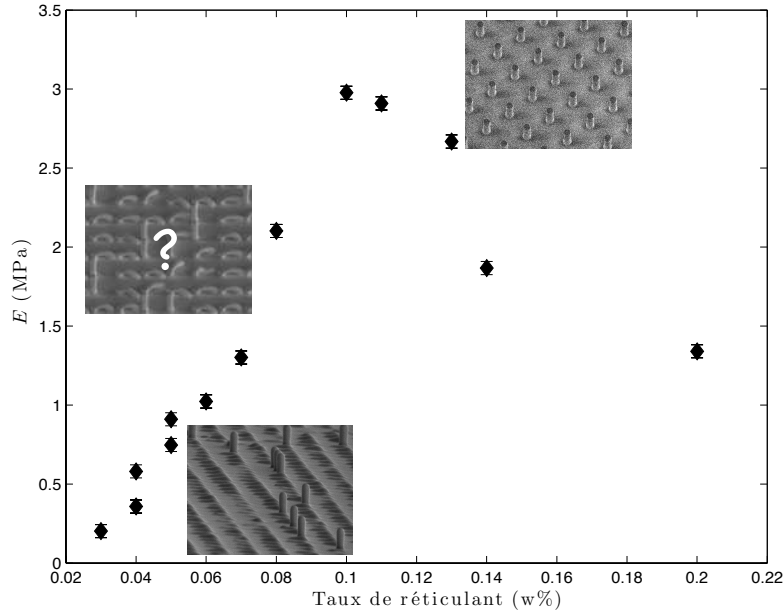


FIGURE 3.17 – Morphologies de surfaces dures et molles superposées à l'évolution du module d'Young E en fonction du taux de réticulant dans le PDMS.

Nous avons vu que l'hystérésis d'angle de contact diminue de façon continue avec l'augmentation du module de Young des piliers ; on peut donc supposer que la transition entre état "dur" et état "mou" n'est pas brutale, et que plus le module de Young diminue, plus le nombre de piliers couchés augmente et plus les contours s'arrondissent. Il serait donc intéressant de visualiser des surfaces de modules intermédiaires, entre 1 et 2 MPa par exemple, et de quantifier la fraction de piliers couchés en fonction de E .

Nous avons établi qu'une variation de l'élasticité des textures d'une surface superhydrophobe entraîne une modification de ses propriétés de mouillage, résultat d'un changement de conformation des piliers. Nous nous sommes cantonnés à l'étude de gouttes en état Cassie-Baxter sur ces surfaces, il serait intéressant d'étudier l'influence de l'élasticité des textures sur le comportement d'une goutte en état Wenzel.

Par ailleurs, on pourrait tenter de redresser les piliers couchés des surfaces molles en écrasant les forces de Van der Waals à l'origine de l'adhésion du PDMS sur lui-même, par exemple en posant une goutte d'un solvant adapté (qui ne gonfle pas le PDMS). D'une part, ceci confirmerait notre interprétation sur l'origine de la présence de piliers couchés ; d'autre part, en s'évaporant, le solvant laisserait alors à des piliers redressés, et pourrait ainsi changer les propriétés de mouillage de ces surfaces molles.

Ces travaux ouvrent enfin de nouvelles perspectives pour la création de surfaces superhydrophobes aux propriétés ajustables. Il pourrait en effet être intéressant de trouver ou mettre au point un élastomère dont le module pourrait être contrôlé par un stimulus extérieur, variant de la même gamme que celui du PDMS étudié ici, ou supérieure et intermédiaire entre le PDMS étudié et le silicium. On pourrait ainsi moduler la superhydrophobie de cette surface élasto-sensible.

Chapitre 4

Superhydrophobie thermosensible

Sommaire

4.1 Fabrication	78
4.1.1 Piliers en cristaux liquides	78
4.1.2 Thermosensibilisé de l'élastomère	79
4.2 Rugosité thermostimulée	80
4.2.1 Fraction surfacique	80
4.2.2 Hauteur des piliers	81
4.3 Propriétés de mouillage	82
4.3.1 Statique	82
4.3.2 Dynamique	86
4.3.3 Mystérieux temps de latence	89
4.3.4 Conclusion et perspectives	90

Travail effectué en collaboration avec Zi Liang Wu et Patrick Keller de l'Institut Curie

Initié par l'encadrement d'un groupe d'élève de Projet Scientifique Collectif de l'Ecole Polytechnique, mené par Caroline Beaudon, avec Simon Arsène, Thomas Bazeille, Anais Chhang, Oscar Girardot, Aude Nyadanu.

La nature fabrique de nombreux matériaux fonctionnalisés, ce qui encourage les scientifiques à tenter de les reproduire et d'en créer de nouveaux, par exemple adaptables et modulables par des stimuli externes. Les solides superhydrophobes ne dérogent pas à cette règle et nombreux sont ceux qui cherchent à mettre au point de nouvelles surfaces faites de polymères ou de nano-matériaux inorganiques dont les propriétés de mouillage sont modifiables grâce à un stimulus extérieur [118], comme par exemple la lumière. Ainsi, Malm et al. [60] recouvrent les ailes structurées de nanopiliers d'une cigale (Cicada), de fines couches de ZnO par déposition en couches atomiques (figure 4.1 1). Grâce à leur structure nanométriques, les ailes de cigales ont des propriétés d'anti-reflets. De plus, les textures sont recouvertes d'une cire qui rend ces ailes superhydrophobes : une goutte d'eau posée sur leur surface possède un angle de contact proche de 160° . Exposées à la lumière

UV, leurs propriétés de mouillage ne change pas (figure 4.12a - début de la courbe). Or le ZnO fait partie de la famille des semi-conducteurs qui changent de propriétés de mouillage (d'hydrophobe à hydrophile) en présence de lumière UV. Après dépôt des couches de ZnO, l'aile de la cigale est donc superhydrophobe, mais une exposition aux UV la rend hydrophile (figure 4.1 2). Il faut alors la mettre dans le noir pour qu'elle soit à nouveau superhydrophobe. Ici, Malm et al. changent la chimie de surface de la nanotexture grâce à la photo-sensibilité du ZnO, mais pas la structure elle-même.

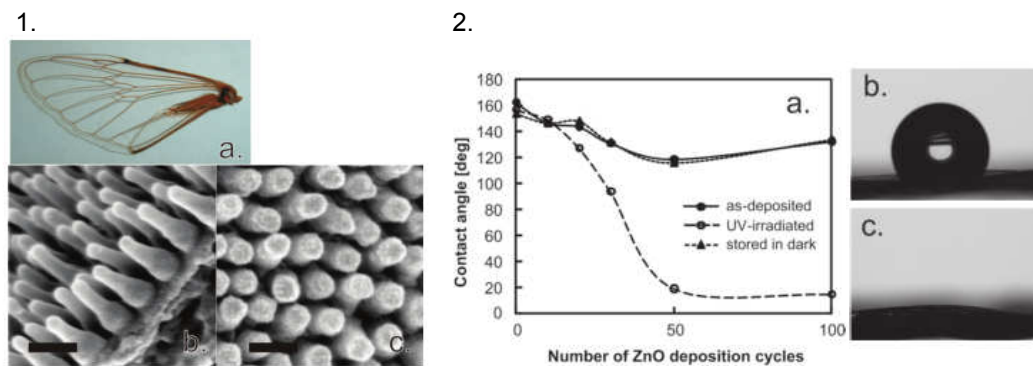


FIGURE 4.1 – 1. Aile de cigale. Vue macroscopique (a) et images MEB de la nanostructure de l'aile (b), et de la nanostructure recouverte d'une couche de ZnO (c). L'échelle représente 200 nm - 2. (a) Evolution de l'angle de contact statique en fonction du nombre de cycles de dépôt de ZnO, après déposition (ronds pleins), après exposition aux UV (ronds vides) et après que la surface ait été placée dans le noir (triangles). (b) et (c) Photos d'une goutte d'eau avant et après exposition aux UV. Figures tirées de l'article [60].

Il existe d'autres semi-conducteurs ayant cette propriété, par exemple l'oxyde de Vanadium (V_2O_5) utilisé par Lim et al. [59] pour des applications similaires. En effet, ils ont fabriqué des nano-structures en forme de roses en V_2O_5 . Or tout comme le ZnO, le V_2O_5 change de propriétés de mouillage quand il est exposé aux UV : au préalable hydrophobe, il devient hydrophile. La présence des nanotextures amplifie alors le mouillage, et ces surfaces texturées recouvertes d'oxyde de vanadium, superhydrophobes dans le noir, deviennent donc superhydrophiles sous UV (figure 4.2a). Et ceci est réversible : si on replace la surface dans le noir et qu'on pose une goutte d'eau dessus, la goutte sera bien à nouveau en état fakir. Ils ont montré que cette réversibilité était valable sur au moins cinq cycles (figure 4.2b).

Une autre façon de modifier les propriétés de mouillage d'une surface hydrophobe ou superhydrophobe est de la recouvrir d'une substance électrosensible. Lahann et al. [53] ont soumis une surface d'or couverte d'une mono couche de carboxylate à un potentiel électrique, et ont montré que grâce au changement de conformation des molécules sous l'effet de ce potentiel, la surface passe de hydrophile à hydrophobe. Cependant les variations observées sont faibles. Manukyan et al. [62] appliquent une différence de potentiel entre la goutte et une électrode recouverte d'un diélectrique microstructuré et observent alors une transition Cassie-Wenzel, mais ceci est davantage dû à une différence de tension de surface de la goutte d'eau par électromouillage qu'à un changement de propriétés de la surface.

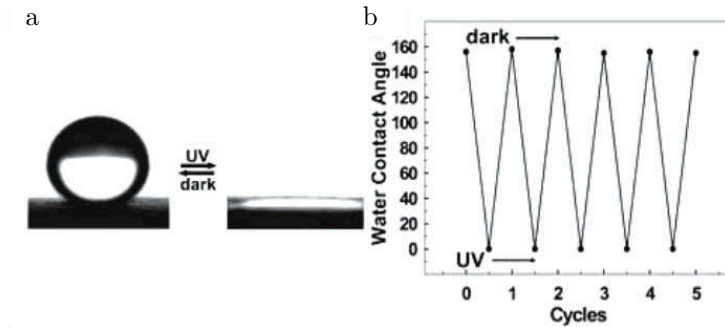


FIGURE 4.2 – a. Goutte d’eau posée sur une surface nano-texturée de roses en V_2O_5 avant et après exposition à la lumière UV : la goutte est en état fakir puis sous forme de flaque, respectivement, puis de nouveau en état fakir si on replonge la surface dans le noir. b. Représentation de l’angle de contact de la goutte d’eau sur la surface en fonction du numéro de cycle noir/UV. Figures tirées de l’article [59].

Il est également possible de modifier le caractère superhydrophobe d’une surface en lui appliquant un potentiel électrique, si on couvre les rugosités d’un polymère électrosensible. C’est ce qu’ont fait par exemple Pernites et al. [72], en recouvrant une surface lisse d’or de nanoparticules de latex, puis en les tapissant par électrodéposition de polythioplène hydrophobe, qui a la particularité de devenir plus hydrophile lorsque soumis à un potentiel électrique. Ils observent que la goutte passe alors de l’état Cassie à l’état Wenzel.

D’autres stimuli extérieurs comme le PH ou des stress mécaniques peuvent modifier les propriétés de mouillage de surfaces, mais celui qui va nous intéresser plus particulièrement est la température. Il est important de noter que les propriétés de mouillage d’une surface lisse classique n’ont pas de raison d’être modifiées par la température. En effet en 1974, Neumann a montré que la variation de l’angle de contact d’une goutte de liquide posée sur une surface, avec la température, était très faible [67] : le degré d’adsorption du liquide sur la surface varie en effet très peu avec la température, donc la tension superficielle solide/liquide γ_{SL} ne change que très peu. Pour modifier les propriétés de mouillage d’une surface par la température, il faut donc une chimie de surface ou une rugosité qui y soit particulièrement sensibles. Ainsi, Li et al. [57] ont fabriqué des surfaces superhydrophobes microtexturées par des piliers carrés en Poly(diméthylsiloxane) (PDMS) mélangé à des cristaux liquides thermo-sensibles. Quand la température augmente au delà de la température de transition nématique/isotrope du cristal liquide, il passe en phase isotrope, et la chimie de surface des piliers change à cause du changement d’orientation des molécules de cristal liquide. Les auteurs montrent que l’angle critique de tilt de la surface pour laquelle la goutte dévale augmente et que la goutte initialement en état Cassie-Baxter et roulant sur la surface pour un angle de tilt de 75° , passe en état Wenzel et reste piégée. Ils insistent également sur le caractère réversible de cette modulation de mouillage : une goutte d’eau posée sur la surface refroidie, roule à nouveau sur la surface pour le même angle de tilt.

Dans tous ces exemples, les propriétés de mouillage de surfaces superhydrophobes ou non sont modifiées grâce à un changement de chimie de surface en réponse à un stimulus extérieur, mais ce stimulus ne modifie pas la structure de la topologie elle-même. Nous nous proposons ici d'étudier les modifications du mouillage (statique et dynamique) de surfaces superhydrophobes structurées de micropiliers, dont les caractéristiques géométriques changent avec la température. Ces micro-piliers sont en élastomère à cristaux liquides (ECL), l'un des matériaux les plus probants pour concevoir des muscles artificiels ou des système activables mous. Ceci est dû au changement de phase des cristaux liquides ainsi qu'aux propriétés élastiques de l'élastomère. Un système fait d'un tel matériau présente donc des changements de formes réversibles et anisotropes en réponse à des stimuli extérieurs comme la lumière [14, 58, 89] ou la température [97].

4.1 Fabrication

4.1.1 Piliers en cristaux liquides

Pour synthétiser cet élastomère, on utilise le monomère acrylate nématique - ou monomère à cristaux liquides (CL), 4'-acryloyloxybutyl 2,5- di(4'-butyloxybenzoyloxy)benzoate (A444). Malgré sa température de transition nématique-isotrope T_{NI} élevée (elle vaut 125°C), ce monomère nématique est utilisé pour son haut module d'Young, ce qui rend le procédé qui suit plus robuste et reproductible. L'ECL est synthétisé comme décrit dans [116, 97], par l'équipe de Patrick Keller. C'est un mélange du monomère A444 (à 90%mol) avec le réticulant (10%mol) et le photo-initiateur (0.2%mol de la quantité totale de réactifs) (figure 4.3). Le réticulant utilisé est le 1,6 Hexanedioldiacrylate et le photo-initiateur est le 2-benzyl-2-(diméthylamino)-4'-morpholinobutyrophenone (Sigma-Aldrich).

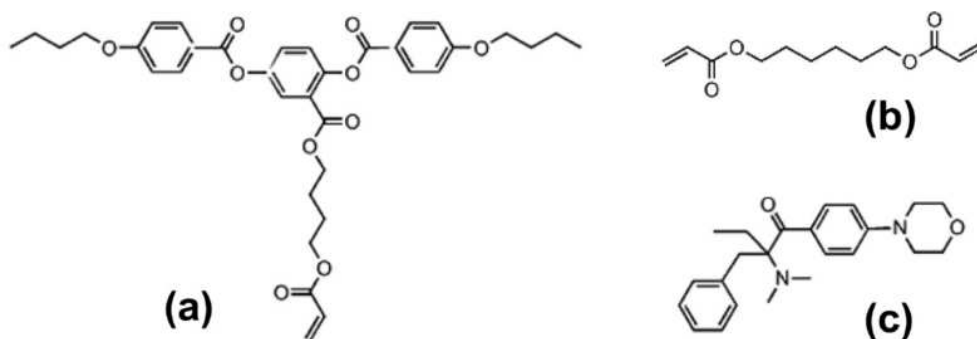


FIGURE 4.3 – Structures chimiques des composants utilisés pour fabriquer le ECL : (a) le monomère A444 ; (b) le réticulant chimique ; (c) le photo-initiateur. Figure tirée de [117].

Le moule utilisé pour obtenir un réseau de micro-piliers avec ce mélange, est en PDMS Sylgard 184, avec un taux de réticulation de 10w%, obtenu comme décrit au 1.2.3. Ceci nous donne la liberté de

mouler des surfaces avec des paramètres géométriques variés. Ce moule doit avoir une épaisseur très faible, de façon à être flexible.

Une petite quantité de mélange ECL est déposée sur une lame de verre, et chauffée à 95°C , au-dessus d'un aimant permanent de 1 T. Le moule flexible en PDMS est délicatement pressé sur le mélange, qui remplit alors les micro-trous du réseau. L'échantillon est ensuite refroidi à $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pendant cette phase de refroidissement, l'axe directeur nématique est orienté dans la direction du champ magnétique auquel il est soumis, donc perpendiculairement à la surface. Une fois que l'échantillon a atteint la température de 62°C , il est exposé à des rayons UV pendant 30 minutes. Il est ensuite laissé au repos jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante, et le moule peut être enfin décollé. On obtient alors une surface translucide d'ECL, sur une lame de verre. On silanise pour finir le tout en phase vapeur, comme décrit également en 1.2.3, pour rendre la surface hydrophobe. Grâce à sa texture, elle est alors superhydrophobe.

On observe la surface obtenue au profilomètre optique, qui scanne la surface par interférométrie. On a ainsi accès à la hauteur des piliers par l'intermédiaire de mesure d'épaisseurs de films d'air. La surface que nous utilisons pour les expériences qui suivent est un réseau carré de pas $d = 60\text{ }\mu\text{m}$ de micro-piliers cylindriques, de hauteur $h = 66\text{ }\mu\text{m}$ et de diamètre $2b = 22\text{ }\mu\text{m}$ (figure 4.4).

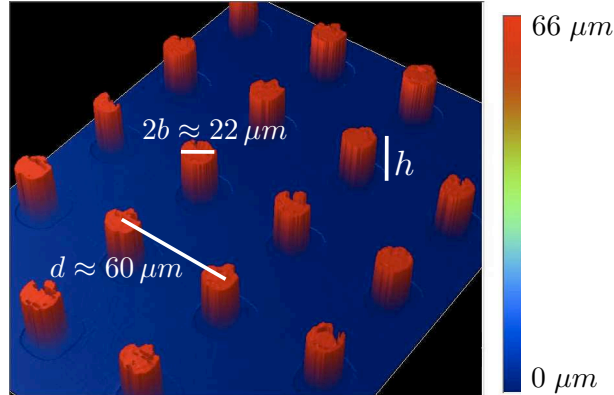


FIGURE 4.4 – Réseau de micro-piliers : image 3D obtenue par interférométrie. L'aspect strié des piliers est un artéfact de l'interférométrie.

4.1.2 Thermosensibilisé de l'élastomère

À température ambiante, les molécules de cristal liquide qui constituent la matrice élastomère de l'ECL sont en phase nématique, c'est-à-dire orientées selon un même axe directeur, perpendiculaire à la surface (figure 4.5). Quand l'élastomère est chauffé au-delà de sa température de transition nématique-isotrope T_{NI} , le cristal liquide passe en phase isotrope, les molécules de la matrice se

désorientent, et l'ECL s'effondre sans toutefois couler, le cristal liquide étant intégré dans une matrice élastomère. Si on refroidit la surface en-dessous de T_{NI} , l'ECL revient à son orientation initiale : cette transition est parfaitement réversible. La température de transition nématique-isotrope T_{NI} de l'ECL utilisé dans nos expériences est d'environ 125°C .

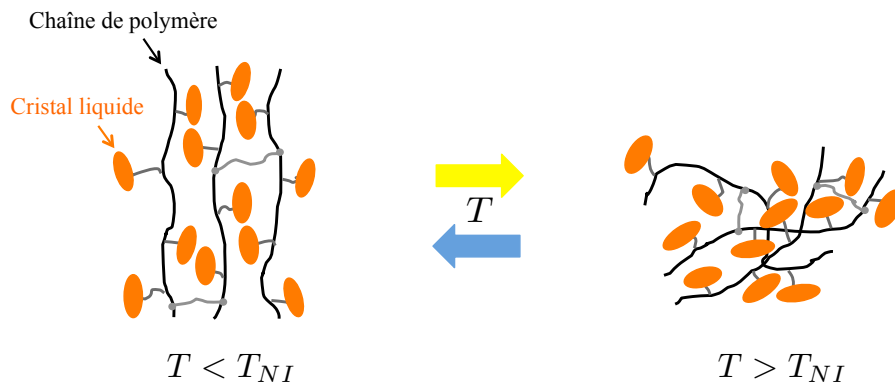


FIGURE 4.5 – Comportement de la matrice élastomère de cristaux liquides, quand elle est portée à une température supérieure à $T_{NI} \approx 125^{\circ}\text{C}$, ou refroidie. T_{NI} correspond à la température de transition nématique.

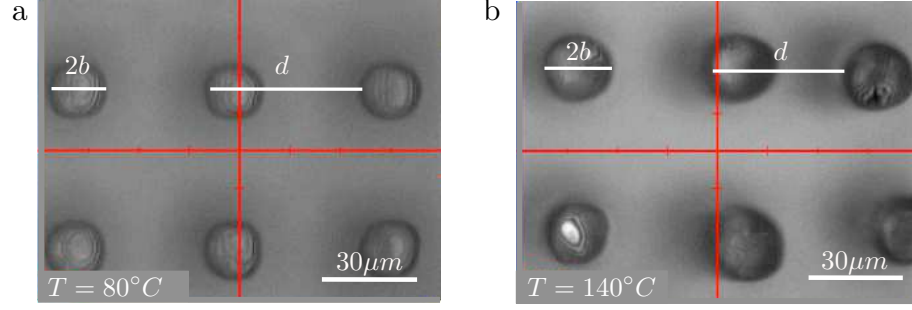
Nous étudions dans un premier temps, l'effet de cette thermosensibilité de l'ECL sur la rugosité de la surface superhydrophobe, et sur les paramètres géométriques qui la caractérisent.

4.2 Rugosité thermostimulée

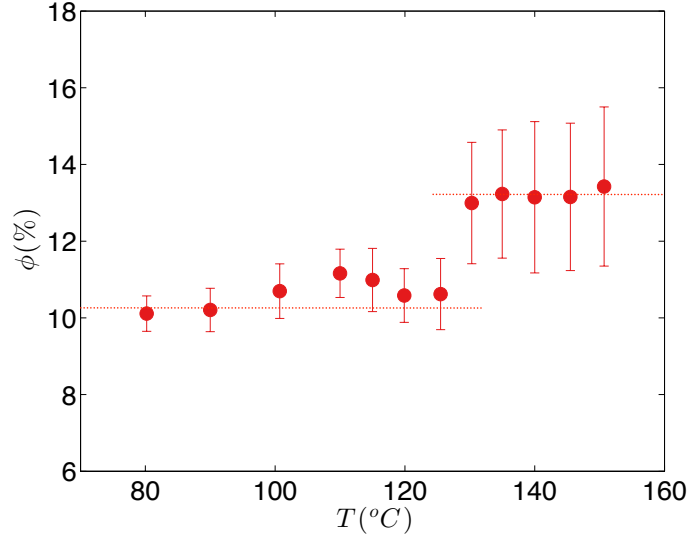
4.2.1 Fraction surfacique

Nous avons observé l'aspect de la surface au microscope optique, pour une température T inférieure ($T = 80^{\circ}\text{C}$) et supérieure ($T = 140^{\circ}\text{C}$) à la température de transition T_{NI} (figure 4.6). Pour $T < T_{NI}$, la texture forme un réseau carré et régulier de micro-piliers cylindriques, de diamètres identiques. Pour $T > T_{NI}$, le réseau perd sa régularité et sa symétrie, et les plots semblent s'élargir légèrement. Les figures d'interférences indiquent ici les surfaces plates au niveau du dessus des piliers. On peut remarquer qu'elles sont moins régulières sur le haut des plots pour $T = 140^{\circ}\text{C}$ que pour $T = 80^{\circ}\text{C}$, où elles sont bien présentes sur tous le diamètre des piliers : pour $T < T_{NI}$, les piliers sont plats sur le dessus, alors qu'ils s'arrondissent pour $T > T_{NI}$.

À partir de ces images, nous pouvons extraire la fraction surfacique de ces rugosités $\phi = \pi b^2/d^2$. Cette fraction est mesurée à partir de l'observation de six piliers pour une température donnée, de laquelle ont déduit après moyenne les valeurs de $2b$ et d (les barres d'erreur correspondant alors à l'écart type). Nous avons renouvelé ces observations pour différentes températures de substrat et pouvons donc étudier l'évolution de ϕ avec la température T (figure 4.7). En-dessous de la température de transition T_{NI} , la fraction surfacique est constante et de $10.6 \pm 0.5 \%$. Pour des températures

FIGURE 4.6 – Allure de la surface vue du dessus, pour $T < T_{NI}$ (a) et $T > T_{NI}$ (b)

supérieures à $T_{NI} = 125^\circ\text{C}$, ϕ augmente et reste constante à $13.2 \pm 1.0 \%$. Malgré les faibles variations du diamètre des piliers $2b$ et du pas d , la fraction surfacique augmente donc de 24%.

FIGURE 4.7 – Évolution de la fraction surfacique $\phi = \pi b^2/d^2$ en fonction de la température T .

4.2.2 Hauteur des piliers

On peut aussi mesurer la hauteur h des piliers en fonction de la température T de la surface, en mettant notre système chauffant et notre surface dans le profilomètre optique utilisé pour la figure 4.4. Pour rendre notre système chauffant portable, nous utilisons un tapis chauffant, collé à une plaque de cuivre de quelques millimètres d'épaisseur, sur laquelle nous pouvons poser notre surface. Par profilométrie, on obtient des scans en hauteurs des images de la figure 4.6, dont on extrait les valeurs de h pour six piliers à une température T donnée, puis on moyenne ces six valeurs (4.8). Initialement d'une hauteur h de $66 \mu\text{m}$, les piliers se rapetissent de près d'un tiers quand la tempé-

rature de la surface devient supérieure à $T_{NI} = 125^\circ\text{C}$. Ensuite h reste constante à $45\ \mu\text{m}$ pour des températures T supérieures à T_{NI} .

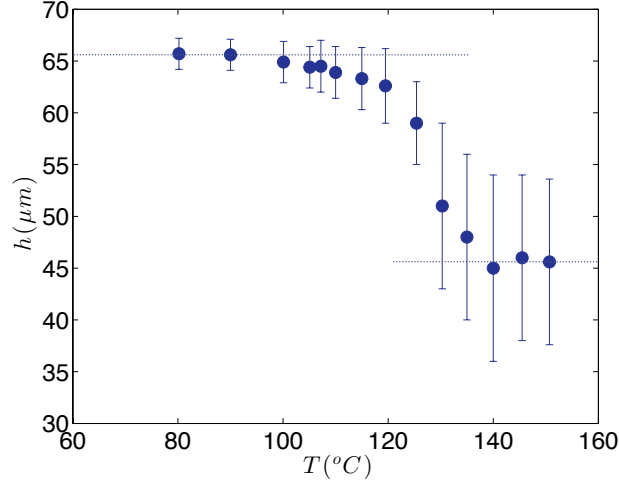


FIGURE 4.8 – Evolution de la hauteur des piliers h avec la température T de la surface. Les lignes en pointillé servent simplement de guide pour l'œil.

Nous étudions les effets de ces modifications de la géométrie induites par la température, sur les propriétés de mouillage statique et dynamique de cette surface superhydrophobe en ECL.

4.3 Propriétés de mouillage

4.3.1 Statique

Nous utilisons pour cette caractérisation une goutte de glycérol. Nous ne pouvons pas utiliser d'eau car la température de transition nématique-isotrope étant de 125°C , cette dernière entrerait en ébullition. Or le glycérol a une température d'ébullition de 290°C , bien au-dessus de T_{NI} , et une tension superficielle de $\gamma_g = 66\ \text{mN.m}^{-1}$, proche donc de celle de l'eau et permettant de tester l'hydrophobie d'un matériau sur une large gamme de températures.

Nous mesurons les angles de contact d'avancée θ_a et de reculée θ_r d'une goutte de glycérol en mouvement lent sur la surface superhydrophobe (figure 4.9 a), pour une température T croissante (figure 4.9 b). L'angle d'avancée θ_a reste constant avec la température, alors que l'angle de reculée θ_r diminue d'environ 12% quand T atteint et dépasse la température de transition T_{NI} , mais la goutte reste en état Cassie. Nous avons vérifié que ceci n'était pas dû à un effet de la température sur la tension superficielle du glycérol en mesurant les angles d'avancée et de reculée d'une goutte de glycérol sur une surface lisse que l'on chauffe sur le même intervalle de température :

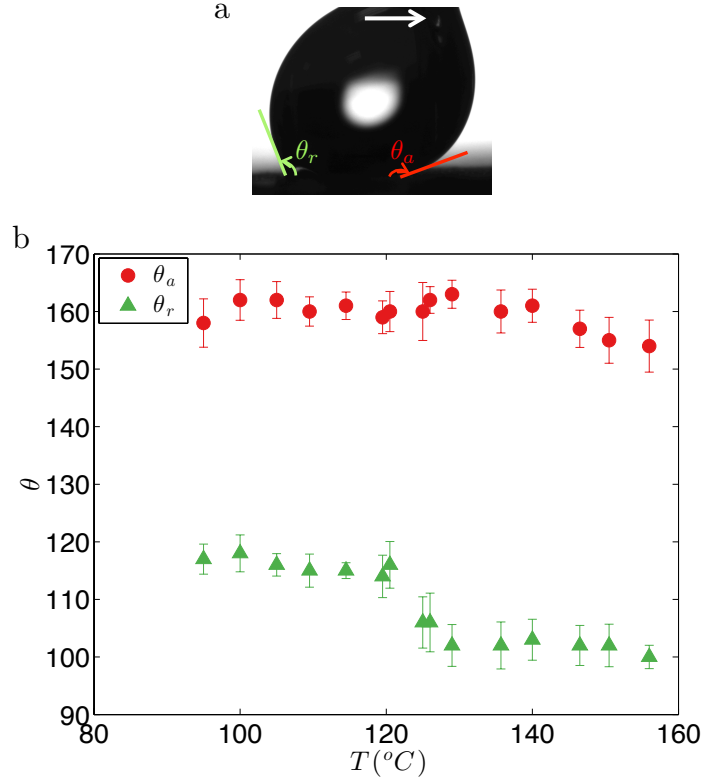


FIGURE 4.9 – (a) Angles de contact d’avancée θ_a et de reculée θ_r d’une goutte en mouvement. (b) Evolution de θ_a et de θ_r pour une goutte de glycérol sur la surface superhydrophobe en ECL, en fonction la température T du substrat.

ces angles sont constants pour T comprise entre 80°C et 160°C. La décroissance de l’angle de reculée quand T augmente au-delà de T_{NI} est donc bien liée à un changement de la rugosité de la surface.

À partir des mesures d’angles d’avancée et de reculée de la goutte de glycérol sur la surface superhydrophobe, nous pouvons déduire l’évolution de l’hystérésis d’angle de contact $\Delta\cos\theta = \cos\theta_r - \cos\theta_a$ (voir chapitre 1), en fonction de la température (figure 4.10). $\Delta\cos\theta$ est constante et vaut environ 0.5 à basse température, et augmente d’environ 50% pour T supérieure à la température critique T_{NI} , pour conserver ensuite la même valeur.

La goutte "colle" donc plus à la surface quand cette dernière est portée à une température supérieure à la température de transition nématique-isotrope T_{NI} . Ceci peut être expliqué par l’augmentation de la fraction surfacique ϕ au-delà de T_{NI} (figure 4.7) : plus la proportion de solide sous la goutte est grande, plus cette dernière va adhérer à la surface [83]. En effet, Reyssat et al. montrent que l’hystérésis d’angle de contact est liée à la densité surfacique de défauts, sur lesquels la ligne de contact de la goutte s’accroche à la reculée. Ils s’inspirent du modèle de Joanny et De Gennes de 1984 [45], qui estime la valeur de l’hystérésis $\Delta\cos\theta$ pour des défauts dilués. Dans ce cas, il est supposé que les défauts sont indépendants les uns des autres mais suffisamment forts pour ancrer la

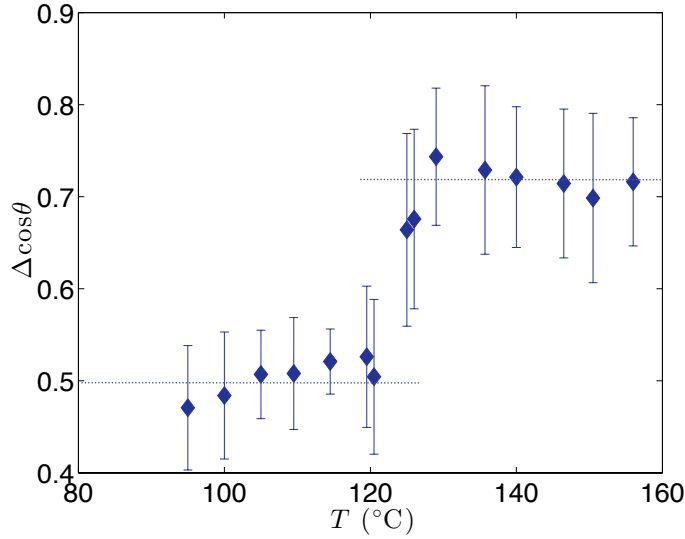


FIGURE 4.10 – Evolution de l’hystérésis d’angle de contact $\Delta \cos \theta$ avec la température T .

ligne de contact [22]. Une approche similaire a été proposée par Pomeau et Vannimenus [74]. Nos surfaces vérifient également l’hypothèse de défauts dilués ($\phi \ll 1$), nous pouvons donc aussi nous placer dans ce cadre.

La force par unité de longueur nécessaire pour décrocher la ligne de contact de la goutte de ces piliers peut s’écrire :

$$F \sim \gamma \Delta \cos \theta \quad (4.1)$$

où γ est la tension de surface du liquide. L’énergie $F dx$ libérée lors du déplacement de la ligne de contact d’une distance dx correspond au décrochage de la ligne sur dx/d^2 défauts par unité de longueur, d étant la distance séparant deux piliers centre à centre (pas du réseau). Si on note ϵ l’énergie par défaut, on a :

$$\frac{dx}{d^2} \epsilon \sim \gamma \Delta \cos \theta dx \quad (4.2)$$

Soit :

$$\gamma \Delta \cos \theta \sim \frac{\epsilon}{d^2} \quad (4.3)$$

On suppose que l’angle d’équilibre de la ligne sur le défaut est de 90° , et nous suivons alors l’approche proposée par Joanny et De Gennes [45]. Les défauts correspondent ici au dessus des piliers, soit des disques de rayon b , espacés d’un pas $d \gg b$, car on a fait l’hypothèse que les défauts étaient dilués. Quand la ligne de contact est accrochée à un pilier, elle se déforme avec un profil exponentiel de courbure nulle (figure 4.11). La goutte est en effet très grande à l’échelle du pilier, d’où une courbure très proche de zéro. La déformation de la ligne de contact peut donc s’écrire $u = b \ln(2y/b)$, avec

u la position de la ligne dans la direction du déplacement, et y sa déformation dans la direction perpendiculaire au déplacement.

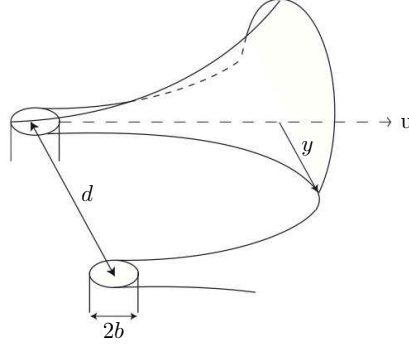


FIGURE 4.11 – Schéma de l'accrochage d'une ligne de contact d'une goutte en déplacement dans la direction u , sur deux défauts. La déformation de la ligne dans la direction perpendiculaire au déplacement est notée y . Les défauts sont des piliers cylindriques de rayon b séparés d'une distance centre à centre d , avec $d \gg b$.

Au maximum de déformation, on considère que $y \approx d/2$. De plus, la force par plot peut s'écrire :

$$f \approx a\pi b\gamma \quad (4.4)$$

où a est un nombre qui dépend du détail de la distortion de la ligne de contact. Si on considère que le logarithme varie peu, on a alors une relation force/déformation de la forme :

$$f \approx a\pi\gamma u / \ln\left(\frac{d}{b}\right) \quad (4.5)$$

On note que f et u sont proportionnelles avec un facteur $K = a\pi\gamma / \ln(d/b)$, qui peut être considéré comme la rigidité d'un ressort [45]. Cette rigidité est donc donnée par la tension de surface γ et contient également un nombre sans dimension $\ln(d/b)$ qui dépend faiblement des paramètres géométriques des défauts. La figure 4.11 montre que l'aire de l'interface liquide/solide reste constante pendant la déformation, c'est l'interface liquide/air qui augmente. L'énergie de la déformation est donc stockée en énergie de surface dans cette interface. Or cette énergie de déformation s'exprime comme celle liée à l'élongation d'un ressort, l'énergie de surface liquide/air peut donc s'écrire $\epsilon \approx 1/2 Ku^2$, soit :

$$\epsilon \approx \frac{1}{2} a\pi b^2 \gamma \ln\left(\frac{d}{b}\right) \quad (4.6)$$

Or la fraction surfacique ϕ liée à ces deux défauts a pour expression $\phi = \pi b^2/d^2$. L'intégrant dans l'équation 4.6 et en reprenant l'équation 4.1, on trouve :

$$\Delta \cos\theta \approx \frac{a}{4} \phi \ln\left(\frac{\pi}{\phi}\right) \quad (4.7)$$

L'hystérésis d'angle de contact a donc une partie de son expression qui varie linéairement avec la fraction surfacique de défauts ϕ , mais cette variation est modulée par la présence du logarithme qui est lié à la forme de la ligne de contact, elle-même sensible à la densité de défauts. L'hystérésis d'angle de contact augmente donc bien avec la fraction surfacique ϕ , de façon non linéaire et particulièrement sensible à faible ϕ , à cause de la présence du logarithme.

On peut comparer la valeur que l'hystérésis prendrait dans le cas de notre surface, pour T inférieure et supérieure à T_{NI} . D'après la figure 4.7, la valeur moyenne de la fraction surfacique ϕ pour $T < T_{NI}$ vaut 10.6%, et elle augmente au-delà de la température critique de transition à 13.2%. En prenant $a = 5.8$ dans les deux cas (comme empiriquement par M. Reyssat [83]), on trouve une hystérésis d'angle de contact $\Delta\cos\theta \approx 0.52$ et 0.61 respectivement. On retrouve donc bien une augmentation de l'hystérésis comme observé expérimentalement (figure 4.10) à partir des mesures directes des angles d'avancée et de reculée, mais cette augmentation est légèrement inférieure à celle attendue.

En effet, $\Delta\cos\theta$ pour $T > T_{NI}$ est de 0.7 en moyenne expérimentalement, alors qu'avec le model on trouve seulement 0.61 . Pour déterminer cette valeur à partir de l'équation 4.7, nous avons en effet considéré que a avait la même valeur que dans le cas où la température est inférieure à la température de transition. Or, a rend compte du détail de la déformation de la ligne de contact, et nous avons vu grâce au microscope optique (figure 4.4) et au profilomètre optique, que les piliers perdent leur forme cylindrique régulière pour $T > T_{NI}$, et prennent des formes plus irrégulières, ce qui peut conduire à une légère augmentation de a .

En changeant la température de la surface superhydrophobe, on peut donc moduler l'adhésion des liquides sur un tel matériau. Nous nous demandons à présent si ces modifications des propriétés de mouillage peuvent aussi influencer le comportement dynamique des liquides, en particulier à l'impact.

4.3.2 Dynamique

Nous étudions les effets du changement de texture sur le mouillage dynamique en faisant impacter une goutte sur une surface superhydrophobe en ECL (celle de la figure 4.4), pour une température T inférieure ($T = 90^\circ\text{C}$) puis supérieure ($T = 130^\circ\text{C}$) à $T_{NI} = 125^\circ\text{C}$ (figure 4.12). Dans ce cas, nous pouvons utiliser de l'eau car le temps de contact d'une gouttelette millimétrique lors de son impact sur une surface superhydrophobe est trop court (de l'ordre de 10 ms) pour laisser à l'eau le temps de bouillir. La goutte considérée a un rayon $R = 850 \mu\text{m}$.

La vitesse d'impact pour les deux expériences (a) et (b) de la figure 4.12 est $V = 0.5 \text{ m.s}^{-1}$, et le temps qui sépare deux images successives vaut 2.5 ms. Pour $T < T_{NI}$, la goutte d'eau rebondit

entièrement, alors que pour $T > T_{NI}$, elle ne rebondit que partiellement, laissant derrière elle un petit satellite, planté en état Wenzel sur la surface.

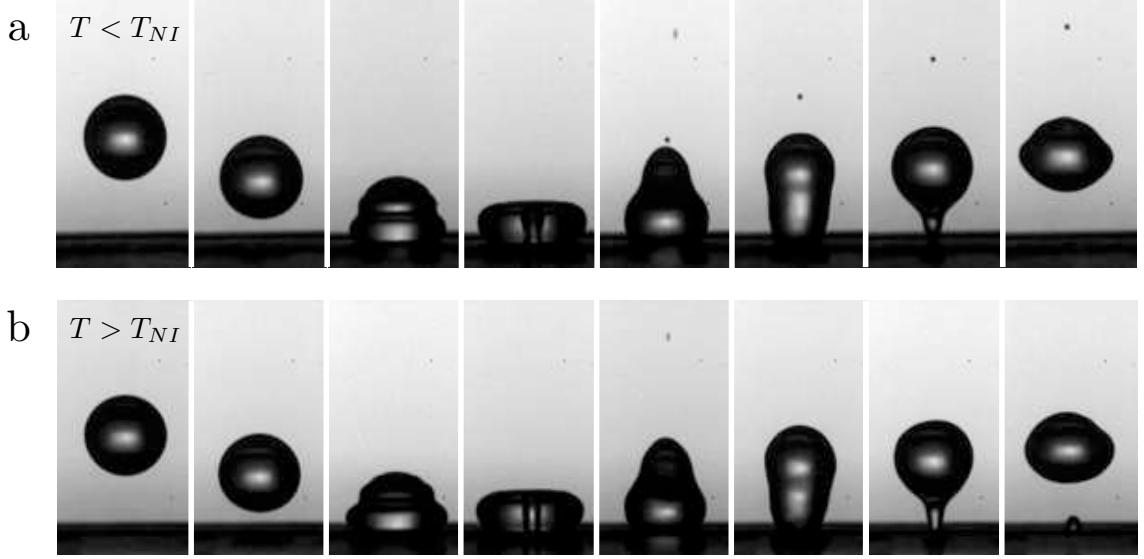


FIGURE 4.12 – Chronophotographies de l’impact d’une goutte d’eau sur la surface ECL, portée à la température $T = 90^{\circ}\text{C}$, inférieure à T_{NI} (a) ou à $T = 130^{\circ}\text{C}$, supérieure à T_{NI} . Le rayon de la goutte vaut $850\ \mu\text{m}$, et la vitesse d’impact est $V = 0.5\ \text{m.s}^{-1}$.

Comme il a été montré sur la figure 4.8, la hauteur des piliers diminue d’environ 30% quand la température T de la surface dépasse la température critique T_{NI} . Il est donc plus facile pour la goutte d’explorer le fond des textures quand celles-ci sont moins profondes [6, 80], et elle se plante donc plus facilement pour une même vitesse d’impact.

Il serait d’ailleurs intéressant de comparer la vitesse critique d’impact au-delà de laquelle une goutte s’empale sur cette surface particulière à $T > T_{NI}$, à celle pour une surface classique à température ambiante ayant la même fraction surfacique ϕ et des piliers de même hauteur h . Il est possible que passée la température de transition nématique-istrophe, l’ECL soit plus mou qu’à faible température. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l’élasticité des piliers n’influe pas sur la dynamique de l’impact, pour un module d’Young supérieur à 300kPa. Donc soit les piliers ont un module d’Young inférieur à 300kPa au-delà de T_{NI} et dans ce cas leur élasticité aurait pour effet de diminuer la valeur de la vitesse critique d’empalement pour $T > T_{NI}$, sinon elle devrait être comparable à celle pour une surface classique ayant les mêmes paramètres géométriques.

Nous pouvons renouveler cette expérience d’impact pour une goutte de glycérol. La viscosité du glycérol étant mille fois supérieure à celle de l’eau, l’énergie cinétique de la goutte au moment de l’impact sera en très grande partie perdue par dissipation visqueuse, et la goutte ne rebondira donc pas. Pour distinguer l’état Cassie de l’état Wenzel après impact, nous avons incliné la surface d’un

angle d'environ 25° : si la goutte est en état Cassie après impact, elle dévalera la pente ; si elle est plantée en état Wenzel, elle restera coincée là où elle est tombée. Dans ces expériences qui suivent, la goutte a un rayon de 1.4 mm car il faut qu'elle soit assez grosse pour sentir la gravité la tirer vers le bas de la pente. Elle impacte la surface à une vitesse $V = 0.7 \text{ m.s}^{-1}$.

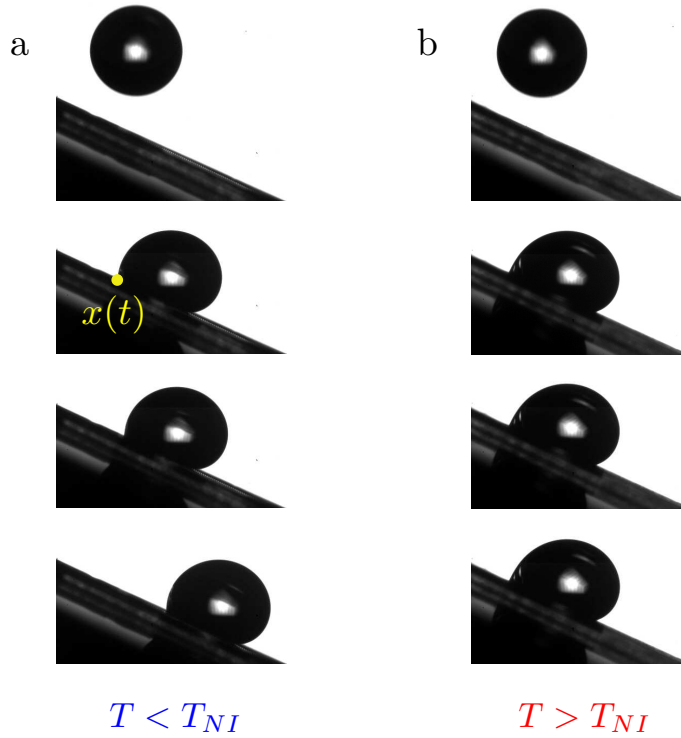


FIGURE 4.13 – Chronophotographies de deux gouttes de glycérol impactant la surface superhydrophobe ECL inclinée, pour une température $T = 24^\circ\text{C}$ inférieure (a) et une température $T = 140^\circ\text{C}$ supérieure (b) à la température de transition $T_{NI} \approx 125^\circ\text{C}$. Pour $T < T_{NI}$, la goutte dévale la pente, alors que pour $T > T_{NI}$ elle est piégée en état Wenzel. Pour chacune des deux expériences, la vitesse d'impact de la goutte est $V = 0.7 \text{ m.s}^{-1}$, et le rayon est de 1.4 mm. Les photographies sont espacées d'un temps $\Delta t = 1.15 \text{ s}$.

Les chronophotographies de la figure 4.13 montrent que pour une température T inférieure à T_{NI} , la goutte après impact reste un moment (3.4 s) sur place, avant de dévaler la pente : elle est donc en état Cassie. Pour $T > T_{NI}$, la goutte reste immobile aussi longtemps qu'on attende : elle est piégée en état Wenzel.

On peut aussi comparer les angles de reculée des deux gouttes (a) et (b) de la figure 4.13 après l'impact. Pour $T < T_{NI}$, quand la goutte dévale la surface, on a $\theta_r \approx 100^\circ$, ce qui est comparable à la valeur de l'angle de reculée d'une goutte de glycérol sur la même surface à l'horizontale dans les mêmes conditions de température (figure 4.9 b). Pour $T > T_{NI}$, θ_r est inférieur à 90° , ce qui est caractéristique d'une goutte en état Wenzel.

En chauffant la surface superhydrophobe au-delà de la température de transition, on peut donc

piéger une goutte qui ne le serait pas à faible température. Mais il demeure curieux que la goutte "attende" aussi longtemps avant de dévaler la pente à $T < T_{NI}$ (figure 4.13a). Dans la suite, nous appellerons *temps de latence* ce moment d'hésitation.

4.3.3 Mystérieux temps de latence

Sur la figure 4.13, on voit qu'une goutte reste à la même place pendant près de 3 s avant de dévaler, soit presque trois ordres de grandeur de plus que le temps de contact d'une goutte de même rayon rebondissant sur une surface superhydrophobe qui vaut plutôt 10 ms [86]. Pour étudier ce temps de latence on suit la position x de l'arrière de la goutte sur la surface inclinée en fonction du temps, à partir de l'instant où la goutte a atteint son rayon maximal après impact, pour $T < T_{NI}$ et $T > T_{NI}$ (figure 4.14). Si dans le deuxième cas $x(t)$ reste constant (goutte piégée en état Wenzel), x pour $T < T_{NI}$ augmente lentement quand la goutte se rétracte - pas de beaucoup car l'étalement au moment de l'impact est faible puisque la goutte est visqueuse. Puis $x(t)$ reste relativement constant, pour enfin augmenter drastiquement au moment où la goutte se met à descendre la pente.

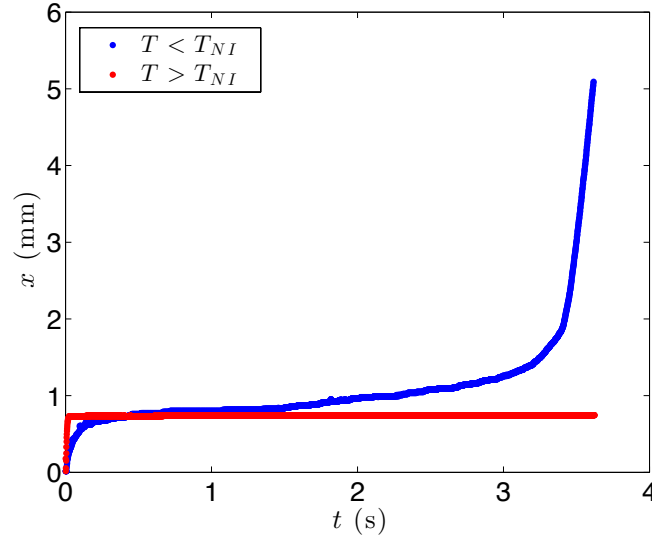


FIGURE 4.14 – Position x de l'arrière de la goutte dévalant un plan incliné, en fonction du temps t , pour $T = 24^\circ\text{C} < T_{NI}$ (bleu) et $T = 140^\circ\text{C} > T_{NI}$ (rouge), après un impact à $V = 0.7 \text{ m.s}^{-1}$. Pour $T > T_{NI}$, x après impact reste constant, la goutte est bloquée en état Wenzel. En-dessous de la température de transition, la goutte reste 3.4 s presque immobile, avant de dévaler la surface.

De ce graphique, on peut extraire le temps nécessaire à la goutte pour se mettre à dévaler, en prenant la dérivée seconde : on aura alors un pic d'accélération - plus précis que la mesure d'un point d'inflexion si on traçait la vitesse en fonction du temps (figure 4.15). On trouve la même valeur que celle déduite d'une simple analyse à partir du nombre d'images avant dévalement de la figure 4.13 :

$\Delta t_{lat} = 3.4$ s, pour la vitesse d'impact considérée $V = 0.7 \text{ m.s}^{-1}$. Ceci est un hasard dû au fait qu'on ne laisse pas la goutte dévaler longtemps, donc que le temps qui s'écoule entre le moment où la goutte se met à bouger et le moment où elle sort du cadre est très court, et doit correspondre à peu près au temps écoulé entre le moment où la goutte touche la surface et la quatrième image de la figure 4.13.

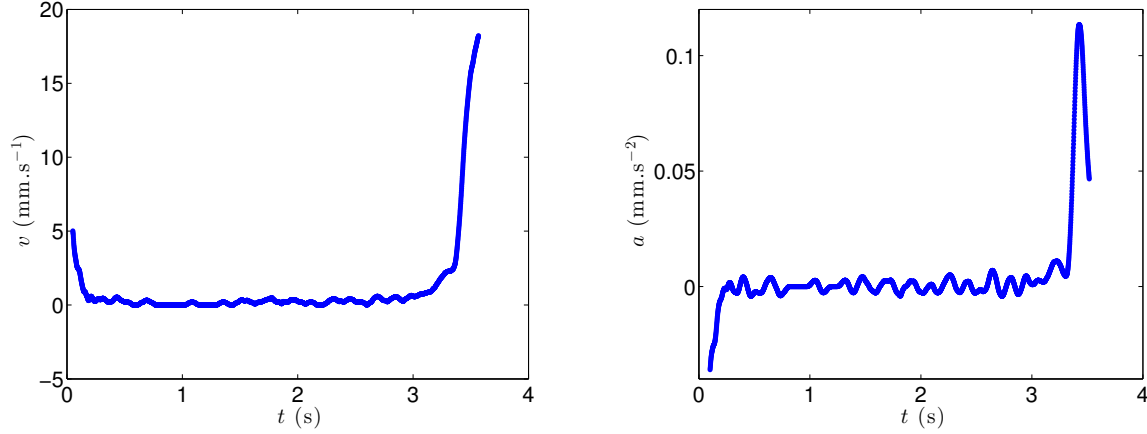


FIGURE 4.15 – Vitesse v et accélération a de l'arrière de la goutte de glycérol sur la surface inclinée en fonction du temps t pour $T < T_{NI}$. La goutte considérée est celle de la figure 4.13a, de rayon 1.4mm et impactant la surface à $V = 0.7 \text{ m.s}^{-1}$. Le pic d'accélération a lieu pour $\Delta t_{lat} = 3.4$ s.

Nous pensons que le temps de latence est sûrement dû à la viscosité élevée $\eta_g = 1000 \text{ mPa.s}$ de la goutte. Nous trouvons donc intéressant d'étudier plus généralement comment la viscosité joue sur le comportement dynamique d'une goutte visqueuse non mouillante sur une surface superhydrophobe, ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

4.3.4 Conclusion et perspectives

Nous avons donc montré dans ce chapitre, qu'il est possible de moduler l'adhérence d'une goutte à une surface superhydrophobe en jouant sur un stimuli extérieur, ici la température. Nous utilisons pour ce faire, des surfaces superhydrophobes recouvertes de micro-piliers en élastomère de cristal liquide, qui s'élargissent, changent de forme et se rapetissent quand on les porte à une température supérieure à la température de transition nématique/isotrope du cristal liquide. L'hystérésis d'angle de contact augmente alors au-delà de cette température, et la goutte "colle" davantage au substrat. On a aussi montré qu'il est possible de choisir de piéger ou non une goutte de glycérol frappant une telle surface en jouant sur la température.

Mais il demeure curieux que la goutte "attende" aussi longtemps avant de dévaler la pente même pour une température inférieure à la température de transition. Nous pensons que ceci est lié à la viscosité élevée de la goutte de glycérol, et étudions cette influence dans le chapitre suivant. Par ailleurs, la température de transition est plutôt élevée (125°C), ce qui limite les applications, no-

tamment par le fait qu'on ne puisse pas utiliser de l'eau pour de nombreuses expériences, car à cette température elle boue. Il serait donc très intéressant de trouver un autre matériau ayant les mêmes propriétés mais pour une température plus basse, idéalement inférieure à 100°C . On pourrait également tenter de mettre au point des surfaces dans un matériau sensible à d'autres stimuli extérieurs comme la lumière ou l'électricité, mais ayant aussi des effets sur la topologie des textures afin d'en moduler les propriétés de mouillage statique et dynamique.

Chapitre 5

Gouttes visqueuses et effet lotus

Sommaire

5.1	Impacts de gouttes visqueuses sur surface superhydrophobe inclinée .	94
5.1.1	Introduction au temps de latence	95
5.1.2	Caractérisation	97
5.2	Impacts de gouttes visqueuses sur surface superhydrophobe horizontale	100
5.2.1	Vitesse critique d'empalement	100
5.2.2	Dynamique visqueuse d'imprégnation partielle	101
5.2.3	Extraction et discussion	103
5.3	Figures d'empalement visqueux	106
5.3.1	Figure d'empalement d'une goutte d'eau	106
5.3.2	Figure d'empalement d'une goutte de glycérol	107
5.3.3	Perspectives	111

L'idée de cette étude est venue d'une discussion avec Robert E. Cohen, suite aux résultats obtenus au chapitre précédent.

Il peut être curieux de constater que l'effet de la viscosité des gouttes impactant des surfaces superhydrophobes a été jusqu'ici très peu étudié. Certes, si l'on construit naïvement un nombre de Reynolds correspondant à une goutte d'eau de rayon $R = 1$ mm frappant une surface superhydrophobe à $V = 1$ m.s⁻¹, on trouve $Re \approx 1000$ et on en conclut que l'effet de la viscosité est négligeable. S'il existe un accrochage de la goutte sur la surface, elle ne rebondira que si l'énergie cinétique est plus importante que son énergie liée à la tension superficielle : le paramètre sans dimension pour caractériser cette dynamique est le nombre de Weber $We = \rho V^2 R / \gamma$, ρ étant la densité de l'eau et γ sa tension superficielle [6, 80]. Mais lorsqu'une goutte impacte une surface superhydrophobe à piliers, on peut se demander si le nombre de Reynolds à prendre en compte n'est pas plutôt celui qui décrit le flux de liquide entre les piliers au moment de l'impact, c'est-à-dire $Re_l = \rho V l / \eta$, où l est la distance entre piliers et η la viscosité du liquide. Dans ce cas, il devient de l'ordre de 10 pour l'eau ; et s'il s'agit d'une goutte de glycérol, on a alors $Re_l \approx 0.01$. On ne peut alors plus négliger

l'effet de la viscosité sur la dynamique de mouillage au moment de l'impact : l'énergie cinétique de la goutte est partiellement dissipée par viscosité, comme l'atteste l'absence de rebond pour des gouttes aussi visqueuses. Dans ce chapitre, nous proposons une étude qualitative de l'influence de la viscosité d'une goutte non-mouillante sur son comportement dynamique après un impact sur une surface superhydrophobe couverte de micro-piliers.

5.1 Impacts de gouttes visqueuses sur surface superhydrophobe inclinée

Nous réalisons ici une expérience semblable à celle du chapitre précédent : une goutte de glycérol de viscosité $\eta = 1000$ mPa.s, de rayon 1.4 mm, est lâchée d'une hauteur H choisie, et arrive avec la vitesse $V = \sqrt{2gH}$ correspondante sur une surface superhydrophobe inclinée d'un angle $\alpha = 16.5^\circ$, sur laquelle elle roulera si on la dépose doucement (figure 5.1 a). La surface est un réseau de micro-piliers cylindriques hydrophobes de diamètre $2b \approx 2.5 \mu\text{m}$ et de hauteur h allant de 10 à 35 μm ; le pas d de ce réseau vaut 10 μm , soit une distance entre piliers $l = d - 2b$ de 7.5 μm (figure 5.1b). Comme dans le chapitre précédent, la surface est inclinée : une goutte très visqueuse ne rebondissant pas, on utilisera les critères "dévale"/"ne dévale pas" pour déterminer si elle est en état Cassie ou en état Wenzel.

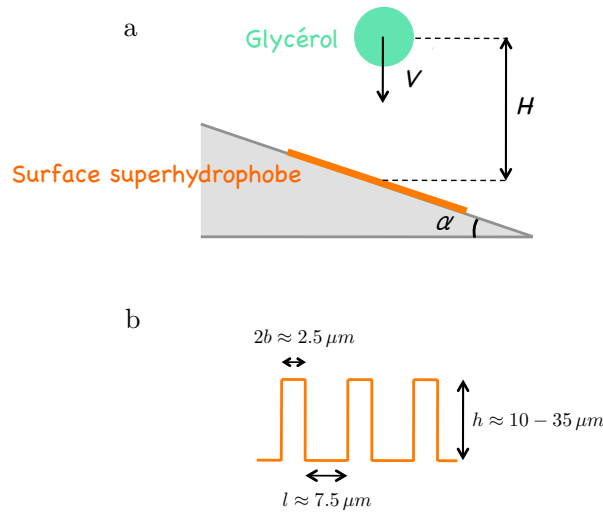


FIGURE 5.1 – Principe de l'expérience. (a) Goutte de glycérol lâchée d'une hauteur H frappant à vitesse V une surface superhydrophobe inclinée d'un angle $\alpha = 16.5^\circ$. (b) Caractéristiques de la surface superhydrophobe utilisée : réseau carré de micro-piliers cylindriques de diamètre $2b$, de hauteur h et séparés d'une distance $l = d - 2b$, d étant le pas du réseau.

5.1.1 Introduction au temps de latence

On lâche la goutte de deux hauteurs H différentes, l'une inférieure à la hauteur critique H^* pour laquelle la goutte s'empale ($H^* \approx 85$ mm), et l'autre égale à cette valeur (figure 5.2). Les gouttes arrivent donc sur la surface superhydrophobe avec deux vitesses V un peu différentes, de 1.1 m.s^{-1} et 1.2 m.s^{-1} selon le cas. Une goutte lâchée d'une hauteur $H = H^* = 85$ mm ne bouge plus sur la surface après impact : elle est plantée en état Wenzel. Pour $H = 80 \text{ mm} < H^*$, un scénario très semblable à celui observé dans le chapitre précédent (figure 4.13) se produit : après impact, la goutte reste un moment en place avant de dévaler la pente : elle est donc bien en état Cassie, mais on retrouve un temps de latence Δt_{lat} de plusieurs secondes, comme observé sur la surface superhydrophobe en ECL.

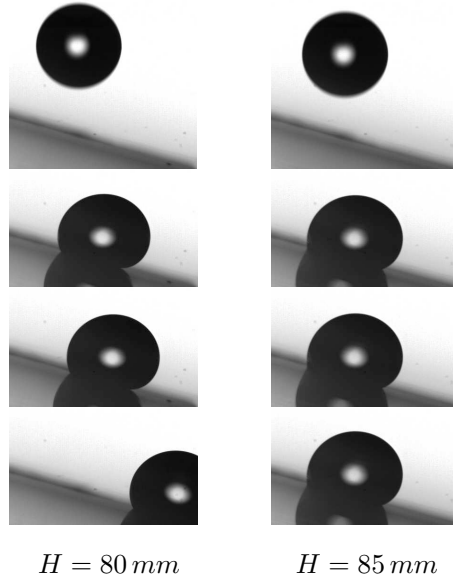


FIGURE 5.2 – Chronophotographies de l'impact d'une goutte de glycérol sur une surface superhydrophobe inclinée pour $H = 80 \text{ mm} < H^*$ (gauche) et $H = H^* = 85 \text{ mm}$ (droite). L'intervalle de temps qui sépare les photographies vaut 2.5 s.

On peut tracer la position x de l'arrière de la goutte sur la surface inclinée en fonction du temps t pour ces deux hauteurs d'impact (figure 5.3). Comme on l'a déjà vu, $x(t)$ reste constant pour la goutte plantée en état Wenzel. En revanche, pour $H < H^*$, $x(t)$ croît légèrement avec le temps après que la goutte s'est rétractée, puis augmente fortement quand la goutte se met à dévaler la pente. De même qu'à la fin du chapitre précédent, on extrait le temps de latence Δt_{lat} à partir de la dérivée seconde de la courbe $x(t)$, et on trouve ici $\Delta t_{lat} = 7.4 \text{ s}$.

Sur la chronophotographie de la figure 5.2, il est instructif de comparer les angles de contact des deux gouttes à l'avant (θ_{av}) et à l'arrière (θ_{ar}) par rapport à la pente. Les deux angles de la goutte qui finit par dévaler semblent, pour $H = 80 \text{ mm}$, supérieurs à ceux de la goutte en état Wenzel

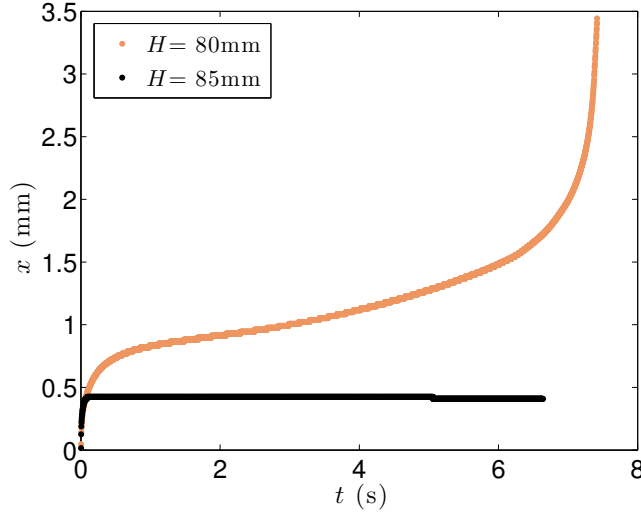


FIGURE 5.3 – Position x de l'arrière de la goutte en fonction du temps t , pour $H = 80$ mm (orange) et $H = 85$ mm (noir). L'origine en x et en t est prise au moment où la goutte est à son étalement maximal après impact.

(mêmes observations que dans le chapitre précédent). Nous pouvons suivre et tracer l'évolution de ces angles en fonction du temps pour chaque hauteur d'impact (figure 5.4 pour les angles à l'arrière et figure 5.5 pour l'avant). L'origine des temps pour les deux mesures est prise au moment où l'étalement de la goutte est maximum, comme sur la figure 5.3.

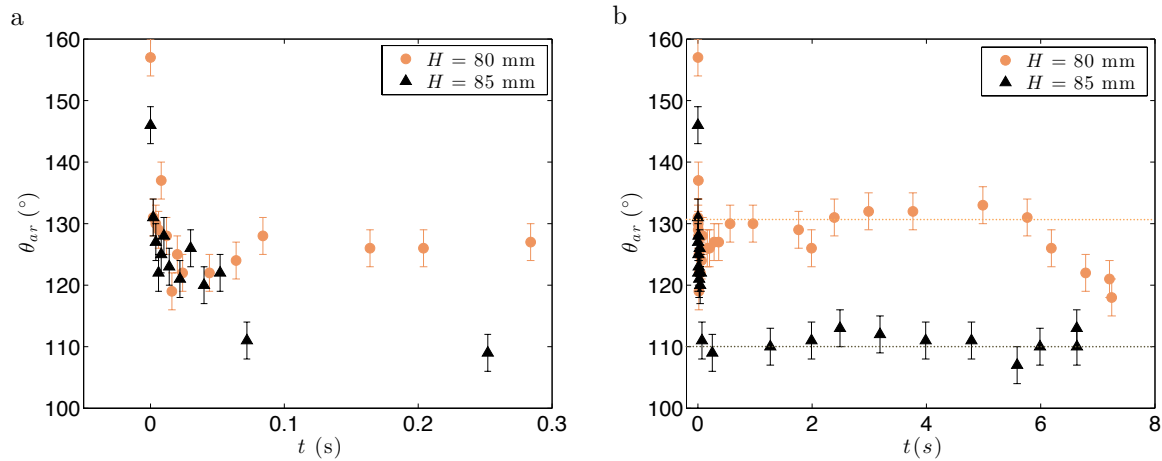


FIGURE 5.4 – Angle de contact θ_{ar} à l'arrière de la goutte sur la surface inclinée, en fonction du temps, pour $H = 80$ mm $< H^*$ (ronds orange) et $H = 85$ mm $> H^*$ (triangles noirs) (expérience de la figure 5.3). À gauche, on observe les temps courts, juste après impact. À droite, on observe à temps plus long.

Commençons par suivre les angles arrières des deux gouttes (figures 5.4) car ce sont eux qui caractérisent l'adhésion de la goutte sur la surface. À $t = 0$, les deux gouttes sont étalées au maximum et l'angle à l'arrière correspond à un angle d'avancée (figure 5.4a). Puis, la goutte se contracte et la ligne de contact se rétracte : θ_{ar} diminue jusqu'à atteindre la valeur de l'angle de reculée (130°) d'une

goutte de glycérol sur une telle surface en état Cassie (figure 5.4a, ronds orange). Pour celle qu'on suppose tomber en état Wenzel, θ_{ar} diminue jusqu'à une valeur plus faible, de l'ordre de 110° et y reste fixé (figure 5.4a, triangles noirs). La différence de 20° entre ces deux valeurs indique bien que les deux gouttes sont dans deux états différents à partir de $t \approx 0.05$ s. Pour la goutte en état CB, θ_{ar} est constant (autour de 130°) pendant quelques secondes (figure 5.4b, ronds oranges), tant que le liquide est immobile, comme nous l'avons vu sur les chronophotographies de la figure 5.2 et sur la figure 5.3. Puis, vers $t \approx 6$ s, θ_{ar} diminue. Ceci correspond au moment où la goutte commence à se mettre en mouvement (figure 5.3), à une vitesse de l'ordre 0.2 mm.s^{-1} . Ce temps est un peu différent du temps de latence défini précédemment, qui, lui, correspond à l'instant où l'accélération de la goutte est maximale. Pour $t > 6$ s, θ_{ar} décroît jusqu'à atteindre environ 118° , la goutte dévalant alors la pente à 8.4 mm.s^{-1} . Ces valeurs sont donc inférieures à l'angle de reculée $\theta_r \approx 130^\circ$ d'une goutte de glycérol sur cette surface, une signature du mouvement, qui a pour effet (en particulier quand le liquide est visqueux) de diminuer l'angle de reculée qui devient alors une quantité dynamique.

De même, les angles à l'avant des deux gouttes (figure 5.5) se stabilisent rapidement après 0.05 s, à une valeur qui demeure constante et élevée pour les deux hauteurs d'impact : autour de 170° pour $H = 80$ mm et autour de 140° pour $H = 85$ mm. Le fait que la valeur de l'angle (statique) à l'avant de la goutte soit plus faible de 30° dans le deuxième cas, confirme bien qu'elle est dans un état différent que celle ayant frappé la surface depuis la hauteur $H = 80$ mm, comme on vient de le montrer en analysant l'évolution de θ_{ar} . À partir de $t = 6$ s pour $H = 80$ mm, la goutte commence à se mettre en mouvement sur la surface et l'angle à l'avant de la goutte correspond alors à son angle d'avancée. On constate que, contrairement à θ_{ar} , cet angle ne semble pas dépendre de la vitesse de dévalement de la goutte, il reste constant autour de 170° , valeur correspondant à l'angle d'avancée classique d'une telle goutte sur cette surface : contrairement à l'angle de reculée, l'angle d'avancée d'une goutte visqueuse sur une surface superhydrophobe dépend peu de la dynamique du liquide.

Maintenant que nous avons défini et que nous pouvons déterminer le temps de latence Δt_{lat} , il paraît intéressant d'étudier comment il varie avec la vitesse d'impact V de la goutte : le temps de latence apparaît-il à partir d'une hauteur/vitesse d'impact donnée, ou augmente-t-il de façon continue ? De manière générale, nous tentons de mettre évidence les paramètres qui influent sur ce temps pour tenter d'en comprendre l'origine.

5.1.2 Caractérisation

Variation de Δt_{lat} avec la vitesse d'impact V

Pour faire varier la vitesse d'impact de la goutte de glycérol pur, nous modifions la hauteur H de chute entre 10 et 85 mm. Nous déduisons des vidéos de dévalement semblables à celle reportée sur

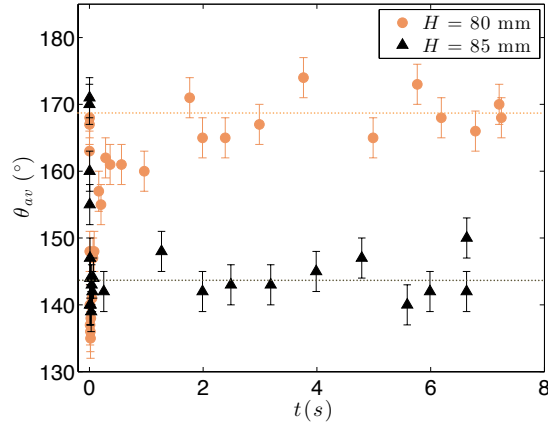


FIGURE 5.5 – Angle de contact θ_{av} à l'avant de la goutte sur la surface inclinée, en fonction du temps, pour $H = 80 \text{ mm} < H^*$ (ronds orange) et $H = 85 \text{ mm} > H^*$ (triangles noirs) (expérience de la figure 5.3).

la chronophotographie de la figure 5.2, la position x de l'arrière de la goutte en fonction du temps t , pour chaque hauteur (figure 5.6).

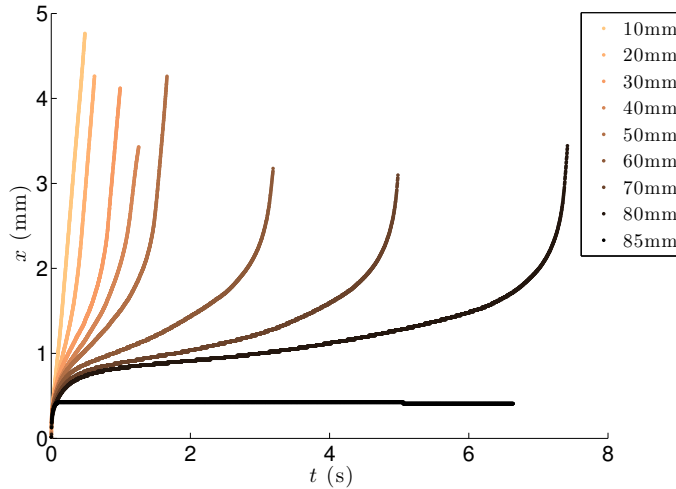


FIGURE 5.6 – Position x de l'arrière de la goutte en fonction du temps t pour différentes hauteurs d'impact H allant de 10 à 85 mm. Plus H est élevée, plus la courbe est foncée. L'origine en x et en t correspond au moment où la goutte est à son étalement maximal, après avoir frappé la surface.

À faible hauteur d'impact, la goutte dévale presque instantanément la surface inclinée (couleurs claires). Plus cette hauteur augmente, plus les courbes s'étirent - plus le temps de latence Δt_{lat} augmente, une augmentation qui semble se faire de façon continue. Nous pouvons établir l'allure de cette croissance en traçant le temps de latence Δt_{lat} en fonction de la vitesse d'impact V (figure 5.7).

On retrouve bien une croissance continue et non linéaire, qui diverge quand l'état Wenzel est

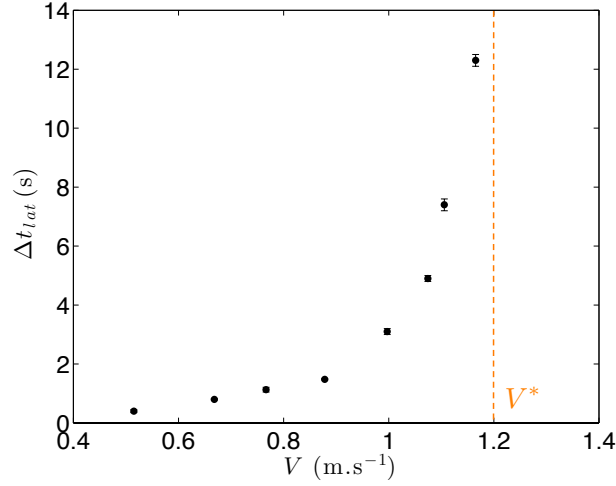


FIGURE 5.7 – Temps de latence Δt_{lat} en fonction de la vitesse d’impact V d’une goutte de glycérol pur de viscosité $\eta = 1000$ mPa.s. V^* est la vitesse critique d’empalement.

atteint, vers 1.2 m.s^{-1} . Nous nous demandons comment cette croissance varie avec la viscosité de la goutte, afin de nous aider à comprendre cette évolution.

Variation de Δt_{lat} avec la viscosité

Pour étudier la dépendance du temps de latence avec la viscosité de la goutte, on prépare des mélanges eau/glycérol qui nous permettent d’obtenir une gamme de viscosités comprise entre 1 mPa.s et 1000 mPa.s. Dans cette étude, nous ne comparerons que trois viscosités : $\eta = 100$, 700 et 1000 mPa.s. L’ajout d’eau a l’avantage supplémentaire de stabiliser les solutions : faire des expériences avec du glycérol pur est délicat, ses propriétés changeant avec l’humidité et la température, ce qui rend difficile l’obtention de résultats reproductibles. Ainsi, il arrive qu’une goutte de glycérol s’empale pour des hauteurs bien plus faibles que celles obtenues majoritairement, tout en se plaçant apparemment dans les mêmes conditions. Le plus souvent, prendre du glycérol neuf d’une bouteille non ouverte résout le problème. À l’inverse, les expériences avec un mélange eau/glycérol de viscosité $\eta = 100$ mPa.s sont beaucoup plus reproductibles que celles réalisées avec les mélanges de viscosité 700 mPa.s ou 1000 mPa.s. Malgré ces difficultés, nous avons pu extraire une tendance dans l’évolution des temps de latence Δt_{lat} en fonction de la vitesse pour ces trois viscosités (figure 5.8).

Pour les trois viscosités, le temps de latence augmente avec la vitesse à laquelle la goutte frappe la surface. On constate également que pour une vitesse d’impact V donnée, plus la viscosité est faible, plus le temps de latence est court : une goutte moins visqueuse va attendre moins longtemps avant de dévaler la pente. Suite à ces observations, on peut tenter de comprendre la dépendance en viscosité η et en vitesse d’impact V du temps de latence, en supposant que celui-ci est dû au fait

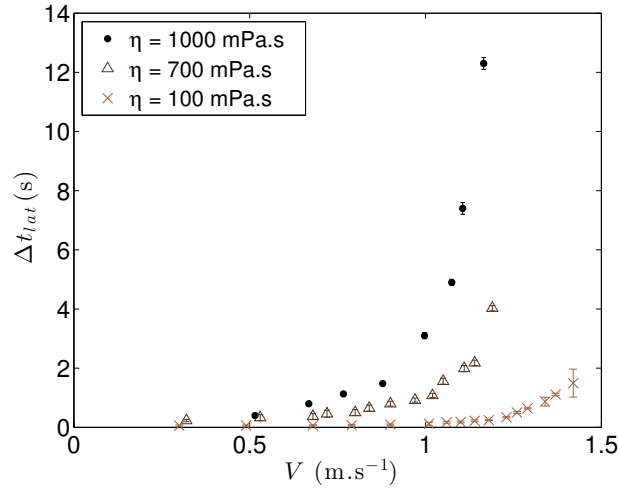


FIGURE 5.8 – Temps de latence Δt_{lat} en fonction de la vitesse d’impact V pour une goutte de glycérol pur de viscosité $\eta = 1000$ mPa.s et des gouttes de mélange eau/glycérol, de viscosité $\eta = 700$ et 100 mPa.s. Plus la viscosité de la goutte est faible, plus les points sont clairs. Toutes les gouttes ont un rayon de 1.4 mm.

que lorsque la goutte frappe la surface, elle pénètre légèrement à l’intérieur des piliers. Le temps de latence pourrait correspondre au temps qu’il faut à la goutte pour s’en extraire, temps qui doit en effet croître avec V , puisqu’une goutte frappant plus fort la surface y pénètre plus profondément. Il est donc nécessaire dans un premier temps d’étudier ce qui se passe au niveau de la surface superhydrophobe au moment où une goutte visqueuse la frappe et, en particulier, l’influence de la viscosité sur le comportement de la goutte à l’intérieur des piliers au moment de l’impact. Pour éliminer les éventuels effets d’une inclinaison de la surface, nous caractérisons ces dynamiques sur une surface superhydrophobe horizontale.

5.2 Impacts de gouttes visqueuses sur surface superhydrophobe horizontale

5.2.1 Vitesse critique d’empalement

On s’intéresse ici à des gouttes de viscosités variées : les viscosités étudiées ici sont $\eta = 1, 5, 10, 50, 100, 350, 500$ et 1000 mPa.s (mélanges eau/glycérol, ayant des tensions superficielles γ comprises entre $\gamma_g = 63$ mN.m⁻¹ et $\gamma_{eau} = 72$ mN.m⁻¹). Ces gouttes frappent une surface superhydrophobe horizontale, dont la structure est le réseau de la figure 5.1, avec des piliers de diamètre $2b = 2.5$ μm, de hauteur $h = 10$ μm et dont le pas vaut $d = 10$ μm. Ce que nous cherchons à discuter ici est la vitesse critique d’impact pour laquelle le liquide s’empale dans la texture. On augmente au fur et à mesure la vitesse d’impact V . Afin de voir si la goutte est plantée, nous inclinons la surface après que la goutte l’a frappée à la vitesse V . Si la goutte dévale la pente, elle est en état Cassie ; si en revanche

elle reste accrochée, elle est empalée en état Wenzel et on notera V^* la vitesse critique à partir de laquelle on observe ce comportement. On peut alors reporter ces vitesses critiques d'empalement pour les différentes viscosités (figure 5.9).

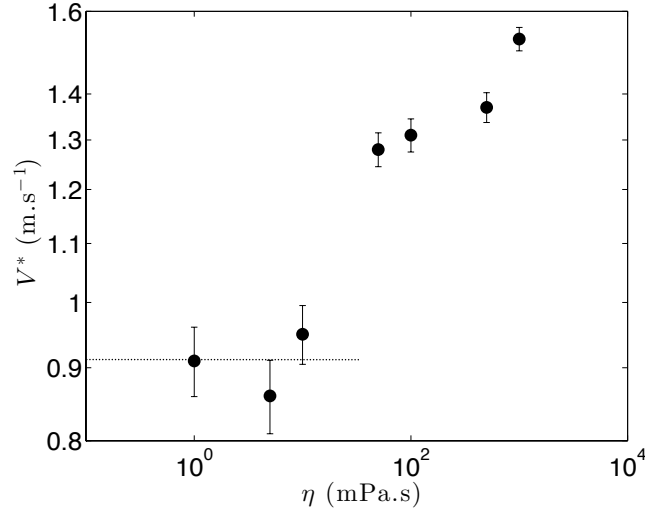


FIGURE 5.9 – Vitesse critique d'empalement V^* en fonction de la viscosité η de la goutte. Les différentes viscosités sont obtenues en faisant des mélanges eau/glycérol. Les axes sont en log-log. Les gouttes ont toutes le même rayon $R = 1.45 \pm 0.03$ mm. La droite en pointillés est un guide pour l'oeil.

Pour les faibles viscosités ($\eta = 1, 5$ et 10 mPa.s), la vitesse critique d'empalement semble constante, légèrement inférieure à 1 m.s^{-1} ; V^* est alors définie par la compétition entre l'inertie et la capillarité (voir Chapitre 1, équation 1.18). Pour $\eta \geq 50 \text{ mPa.s}^{-1}$, V^* augmente soudainement de 30%, puis continue de croître avec la viscosité. Ces observations confirment que la viscosité apporte une correction dans la dynamique de la goutte au moment de l'impact sur une surface superhydrophobe, mais l'influence observée reste faible : V^* augmente de 50% alors que la viscosité est changée sur trois décades. Il reste toutefois surprenant d'observer que la viscosité est capable de freiner le liquide sur une distance aussi faible que la hauteur des piliers ($10 \mu\text{m}$) : pour comprendre cela, nous réalisons un bilan des énergies en jeu au moment de l'impact de la goutte visqueuse sur la surface.

5.2.2 Dynamique visqueuse d'imprégnation partielle

Au moment où une goutte de viscosité η frappe une surface superhydrophobe à piliers avec une vitesse V , elle l'imprègne partiellement (figure 5.10). Nous tentons ici de déterminer la profondeur de pénétration δ du liquide dans les interstices de largeur l entre les piliers (figure 5.10), pour une goutte de rayon R . Pour des viscosités élevées, le nombre de Reynolds du doigt liquide avançant entre les piliers à la vitesse V est $Re_l = \rho V l / \eta$ et vaut 0.01 pour du glycérol pur, c'est-à-dire $Re_l \ll 1$: l'imprégnation peut donc être décrite par l'équation de Stokes. De plus, d'après la figure 5.9, pour

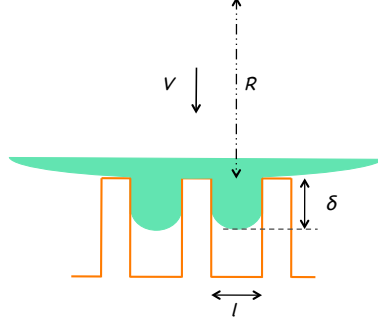


FIGURE 5.10 – Schéma d'une goutte visqueuse (vert) de rayon R frappant à vitesse V une surface superhydrophobe faite de micro-piliers. On note l la distance séparant les bords de deux piliers, et δ la profondeur d'imprégnation.

des gouttes de viscosités suffisamment élevées, la dissipation visqueuse du doigt liquide de volume $l^2\delta$ sur les parois des piliers $\eta \frac{V}{l^2} l^2 \delta^2 \sim \eta V \delta^2$ semble jouer un rôle dans la dynamique d'imprégnation en dissipant une partie de l'énergie cinétique. Elle devient supérieure à l'énergie capillaire $\gamma l \delta$ qui s'oppose également à la pénétration du liquide, pour $\eta > \gamma l / V h \approx 60 \cdot 10^{-3} \cdot 8 \cdot 10^{-6} / 1 \cdot 10^{-5}$, c'est-à-dire $\eta \approx 50$ mPa.s. Expérimentalement, on observe d'ailleurs sur la figure 5.9 que la viscosité apporte une correction à V^* à partir cette valeur de η . On considère ici des gouttes de viscosité bien supérieure à 50 mPa.s, on néglige donc l'influence de la tension de surface, dominante à faible viscosité. La profondeur d'imprégnation δ est alors déterminée par la compétition entre l'énergie cinétique de la colonne de liquide de hauteur R et de largeur l arrivant dans les piliers à vitesse V , et la dissipation visqueuse du liquide dans l'interstice des piliers, sur les parois. Cette compétition s'écrit alors de la façon suivante :

$$\rho l^2 R V^2 \sim \eta V \delta^2 \quad (5.1)$$

On tire une loi d'échelle pour l'empalement δ :

$$\delta \sim l \sqrt{\frac{\rho V R}{\eta}} \quad (5.2)$$

On remarque que la profondeur δ est proportionnelle à la racine carrée du nombre de Reynolds de la goutte dans l'air. Ainsi, plus la goutte frappe la surface avec une vitesse élevée, plus le liquide va entrer profondément entre les plots jusqu'au point où le liquide va toucher le fond des textures : pour $\delta = h$, alors la goutte s'empale. D'après la relation 5.2, la vitesse critique d'empalement V^* s'exprime alors comme suit :

$$V^* \sim \frac{\eta h^2}{\rho R l^2} \quad (5.3)$$

Or dans nos expériences d'impact de la figure 5.9, $h \approx l \approx 10 \mu\text{m}$, la goutte est millimétrique, et si on considère par exemple une goutte de glycérol pur ($\eta \approx 1000$ mPa.s), la relation 5.3 prédit une

vitesse critique d'empalement de l'ordre de 1 m.s^{-1} , ce qui est bien du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues expérimentalement (figure 5.9).

D'après 5.3, l'évolution de V^* devrait être linéaire avec la viscosité et les points expérimentaux de la figure 5.9 pour les viscosités élevées ($\eta \geq 50 \text{ mPa.s}$) alignés sur une droite qui passe par zéro, ce qui n'est pas le cas. En effet, la cinétique d'imprégnation des interstices est une dynamique visqueuse si $Re_l \ll 1$, et elle n'est freinée uniquement par la dissipation visqueuse que si $\eta V \delta^2 \gg \gamma l \delta$, ce qui commence à être vrai pour le glycérol pur de viscosité 1000 mPa.s . Pour les viscosités intermédiaires de notre expérience, il est probable que la résistance liée à la tension superficielle soit également à prendre en compte dans la dynamique d'imprégnation. Pour $\eta \geq 50 \text{ mPa.s}$, on a vu précédemment que les effets de la dissipation visqueuse et de la tension de surface sont en effet comparables : nos résultats pourraient donc se situer dans un régime de transition entre celui où la résistance est purement capillaire et celui où la dissipation visqueuse prédomine. Il serait intéressant de caractériser davantage ce dernier régime en mesurant la vitesse critique d'empalement V^* pour des viscosités supérieures à 1000 mPa.s , mais malheureusement, nous sommes limités à cette valeur afin de garder une tension superficielle élevée (pour conserver l'hydrophobie de la surface vis-à-vis du liquide). Cependant, d'après la relation 5.3, étudier l'évolution de V^* avec la hauteur h des piliers permettrait d'explorer davantage la dépendance de la vitesse critique d'empalement avec la viscosité. En effet, dans le cas d'un régime où la dissipation visqueuse est le frein dominant à l'imprégnation, l'évolution quadratique en h devrait être différente de la dépendance linéaire prédite par la relation 1.18 par Reyssat et al. dans le cas d'une résistance capillaire [80].

5.2.3 Extraction et discussion

Si une goutte visqueuse frappe une surface avec une vitesse $V < V^*$, le liquide entré partiellement dans les textures à une profondeur δ (5.2) va s'en extraire par capillarité, permettant ainsi à la goutte de rester en état CB et de dévaler la surface. L'extraction capillaire d'un liquide non mouillant hors d'un tube capillaire a été étudiée par Keyvan Piroird pendant sa thèse [73]. Ici, nous sommes dans un cas simplifié par rapport à cette étude car le réservoir est la goutte arrivant sur la surface à vitesse V , et son rayon $R \approx 1 \text{ mm}$ est très grand devant le rayon $r \approx 3 \text{ }\mu\text{m}$ des doigts visqueux explorant l'espace entre piliers (figure 5.11).

On assimile ici l'interstice entre les piliers à un tube capillaire cylindrique de rayon r , et de longueur infinie. Les doigts visqueux ont une interface avec l'air de courbure fixée par le rayon du tube et l'angle de contact statique $\theta \approx 120^\circ$ du liquide sur les parois des plots. La force motrice de l'extraction du liquide non mouillant est la force capillaire F_γ . Comme $R \gg r$, le différentiel de pression ΔP entre l'air et l'intérieur du liquide entre les plots est $\Delta P \approx 2\gamma \cos\theta/r$. La force motrice

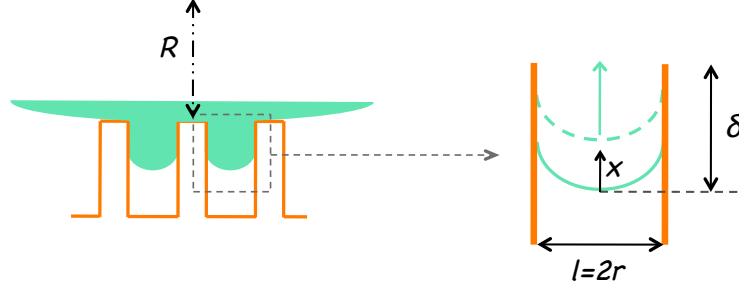


FIGURE 5.11 – À gauche, pénétration de la goutte (en vert) dans les interstices entre les piliers. La goutte a un rayon R et arrive sur la surface avec une vitesse V . A droite, zoom sur un doigt de liquide entre deux pilier, séparés d'une distance $l = 2r$. L'extrémité du doigt est à une profondeur δ et x est le déplacement vertical de l'interface liquide/air au cours de l'extraction.

$F_\gamma \approx \pi r^2 \Delta P$ vaut donc :

$$F_\gamma \approx 2\pi\gamma r \cos\theta \quad (5.4)$$

Nous nous intéressons à la dynamique de cette extraction. On note δ la profondeur de pénétration du liquide et x la position de l'interface liquide/air du doigt en fonction du temps t . Le nombre de Reynolds correspondant à cette dynamique est $Re = \rho \dot{x} r / \eta$. On a ici $\eta = 100, 700$ ou 1000 mPa.s, et si on considère que la vitesse d'extraction est au maximum de $100 \mu\text{m.s}^{-1}$, on trouve $Re < 10^{-5}$. On peut donc négliger l'inertie. La force qui s'oppose à l'extraction capillaire est donc une force de dissipation visqueuse $F_\eta \sim \eta \dot{x} r$. Sampson a montré théoriquement que le différentiel de pression lié à un écoulement depuis un réservoir à travers un orifice de rayon r a pour expression $\Delta P = 3\pi\eta V/r$, V étant la vitesse moyenne de l'écoulement [87]. La force de friction visqueuse correspondante pour un tube capillaire de rayon r est donc de la forme $F_\eta = 3\pi^2\eta V r$. Dans notre cas on a $V = \dot{x}$, la force de friction s'opposant à l'extraction du liquide entre les plots a donc pour expression :

$$F_\eta \approx 3\pi^2\eta \dot{x} r \quad (5.5)$$

où le coefficient numérique correspond à un tube cylindrique. L'équation dynamique qui régit l'extraction du liquide de l'interstice entre les plots s'écrit en équilibrant les forces capillaire et visqueuse des équations 5.4 et 5.5. On obtient alors une expression pour la vitesse d'extraction $\dot{x} \approx 2\gamma \cos\theta / 3\pi\eta$. Or on s'intéresse au temps Δt au bout duquel tout le liquide a été extrait, donc $\Delta t = \delta / \dot{x}$. Ce temps peut donc s'exprimer en fonction de la viscosité η du liquide et on obtient :

$$\Delta t \approx \frac{3\pi\eta\delta}{2\gamma \cos\theta} \quad (5.6)$$

Pour une goutte de glycérol pur frappant une surface à 1 m.s^{-1} , la profondeur δ vaut alors environ $3.4 \mu\text{m}$ (5.2), et la goutte ne va donc a priori pas jusqu'au fond des piliers de hauteur $h = 10 \mu\text{m}$. Le temps d'extraction correspondant est alors de l'ordre de la milliseconde (équation 5.6), ce

qui est inférieur d'un facteur supérieur à 1000 à la valeur de 3.5 s observée pour le temps de latence (figure 5.7). Une simple extraction visqueuse ne permet donc pas d'expliquer le temps que met la goutte à ressortir des piliers.

La relation 5.2 ne donne qu'un ordre de grandeur de δ , il manque les préfacteurs. En effet si on calcule, à partir de cette relation, la profondeur δ que devrait atteindre le liquide pour une vitesse d'impact V de 1.3 m.s^{-1} , supérieure à la vitesse critique d'empalement (figure 5.7), on trouve $\delta \approx 4 \text{ }\mu\text{m}$: le liquide ne devrait donc pas toucher le fond des textures, or c'est le cas puisque la goutte s'empale. Si δ est en réalité 2.5 fois plus élevée que la valeur prédite sans préfacteur par la relation 5.2, à $V = 1 \text{ m.s}^{-1}$, δ serait alors de l'ordre de $8.5 \text{ }\mu\text{m}$, ce qui devient proche de la hauteur des piliers : il est alors possible que, par endroits, le liquide touche le fond des plots dans certains interstices formant ainsi des micro-spots mouillés sur le fond de la surface (plus probablement au centre car la vitesse d'imprégnation y est plus élevée). Ces spots seraient alors assez petits pour qu'une force d'activation leur permette de démouiller. Dans un tel scénario, le temps de latence correspond au temps nécessaire pour permettre à ces spots (dont le nombre augmente avec la vitesse d'impact) de se décoller de la surface (où ils sont ancrés) et de se résorber dans une goutte globalement en état Cassie.

Mais on peut avancer un autre argument : quand le liquide s'extrait de l'interstice, l'interface liquide/air recule le long des piliers et forme un angle proche de 90° (angle de reculée du glycérol sur la paroi des piliers), et non de 120° comme supposé. Donc la force capillaire s'annule et le moteur de l'extraction disparaît. L'extraction complète du liquide nécessite donc ici aussi des forces d'activations (poids de la goutte, vibrations). Ces mécanismes de démouillage et d'extraction complexes prennent donc du temps et il n'est pas difficile d'imaginer que cela puisse durer quelques secondes, ici 3.5 s. Il serait donc intéressant de comprendre plus quantitativement comment des mécanismes qui ont lieu à des échelles microscopiques sur des temps caractéristiques de quelques millisecondes peuvent engendrer des temps mille fois plus grands.

Si on revient sur les expériences de la figure 5.7, on constate qu'à vitesse d'impact V fixée, le temps de latence augmente avec la viscosité. En effet, la dissipation visqueuse ralentit les dynamiques de démouillage des micro-spots (potentiellement formés) et des parois des piliers dans les interstices. Par ailleurs, ce temps augmente avec la vitesse V jusqu'à diverger à la vitesse critique d'empalement V^* : plus V est grande, plus les doigts visqueux vont loin entre les piliers, plus les micro-spots éventuellement formés s'élargissent, donc plus il faut de temps pour les démouiller ; jusqu'au moment où ils deviennent suffisamment grands pour que la goutte s'empale dans les textures et nous nous intéressons dans la suite aux figures d'empalement alors obtenues.

5.3 Figures d'empalement visqueux

Afin de voir la figure d'empalement d'une goutte frappant une surface superhydrophobe, on utilise un substrat transparent. Nous disposons de répliques en verre avec des piliers en polymère transparent mis au point par M. Reyssat et correspondant à la surface utilisée dans la partie précédente (réseau carré de pas $d = 10 \mu\text{m}$, micro-piliers cylindriques de diamètre $2b = 2.5 \mu\text{m}$ et de hauteur $h = 10 \mu\text{m}$). On place la caméra rapide sous la surface et on éclaire par transmission par le dessus, afin de visualiser par le dessous le comportement de la goutte impactant la surface.

5.3.1 Figure d'empalement d'une goutte d'eau

Dans un premier temps, nous observons la figure d'impact d'une goutte d'eau de rayon 1.4 mm, arrivant sur la surface superhydrophobe à une vitesse $V = 1 \text{ m.s}^{-1}$ légèrement supérieure à V^* (figure 5.12). La photographie est prise au maximum d'étalement de la goutte. La goutte est empalée dans les textures, elle mouille donc le fond des textures. La partie mouillée est la couronne claire au centre de la goutte. Nous remarquons qu'au centre de cette zone de mouillage se trouve un rond qui est de la couleur de l'extérieur de la couronne, c'est-à-dire non-mouillé : une bulle d'air capturée lors de l'impact est coincée par la zone mouillée. On note l'évolution de ce "donut" avec le temps, et on remarque qu'il est stable : ceci est peut-être dû au fait que la goutte rebondit, si bien que la zone mouillée n'a pas le temps de s'étendre.

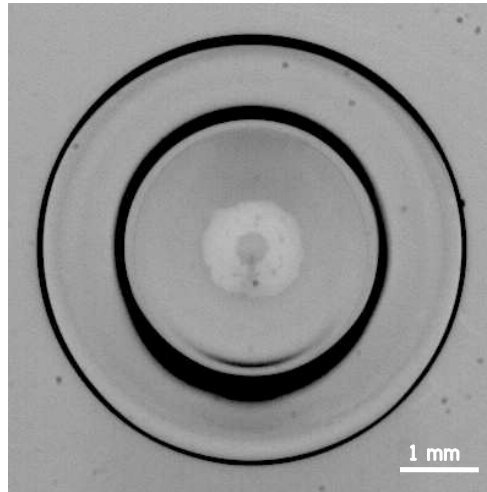


FIGURE 5.12 – Photographie de la figure d'empalement d'une goutte d'eau de rayon 1.4 mm impactant une surface superhydrophobe ($d = 10 \mu\text{m}$, $2b = 2.5 \mu\text{m}$, $h = 10 \mu\text{m}$) transparente à $V = 1 \text{ m.s}^{-1} > V_{eau}^*$. Vue du dessous, éclairage en transmission. Photographie prise 4 ms après que la goutte a touché la surface, au moment de l'étalement maximum. La zone claire est la partie mouillée du fond de la surface.

La bulle d'air responsable de cette forme originale a été étudiée théoriquement et expérimentale-

ment pour des impacts de gouttes d'eau sur des surfaces lisses hydrophobes [13, 61, 88]. Elle apparaît quand l'eau se rapproche de la surface, car le film d'air présent entre les deux exerce une pression sur la goutte plus importante vers son centre. La goutte se déforme donc symétriquement et se creuse en son centre : la partie qui touche la surface en premier est donc le bourrelet autour du creux. Dans notre cas, nous ajoutons des microtextures à la surface lisse. La figure d'empalement en forme de "donut" pour une goutte frappant une telle surface persiste, comme déjà observé par [36, 80]. Et tout récemment, les auteurs de [107] ont étudié plus en détail comment les micro-textures modifient la dynamique du film d'air entre la goutte et la surface, au moment de l'impact. Ils visualisent le film d'air grâce à des techniques d'interférométrie et montrent que la présence de textures augmente la déformation de la goutte en son centre : le creux formé est plus profond mais cette profondeur est indépendante de la hauteur h des piliers.

5.3.2 Figure d'empalement d'une goutte de glycérol

Nous visualisons maintenant par le dessous l'impact d'une goutte de glycérol de viscosité 1000 mPa.s sur la même surface superhydrophobe. La goutte arrive sur la surface avec une vitesse $V \approx 1.6$ m.s⁻¹ supérieure à sa vitesse critique d'empalement $V^* \approx 1.5$ m.s⁻¹ (figure 5.9). La figure d'empalement de la goutte (figure 5.13) est très différente du cas précédent.

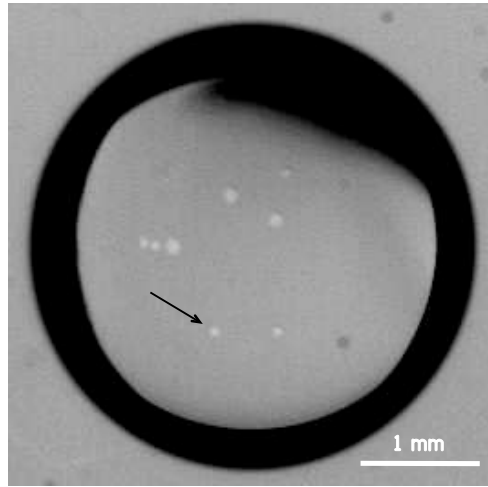


FIGURE 5.13 – Photographie de la figure d'empalement d'une goutte de glycérol de rayon 1.4 mm, de viscosité 1000 mPa.s, frappant une surface superhydrophobe transparente ($d = 10$ μ m, $2b = 2.5$ μ m, $h = 10$ μ m), à la vitesse $V \approx 1.6$ m.s⁻¹. Vue du dessous, éclairage en transmission. Photographie prise 2 ms après que la goutte a touché la surface, à son étalement maximum. Les petits spots clairs à l'intérieur de la goutte sont les endroits mouillés de la surface, au fond des plots (l'un est indiqué par une flèche).

On distingue à présent plusieurs petit spots clairs répartis de manière aléatoire, et non axi-symétriquement comme dans le cas de l'eau. Ces spots correspondent aux endroits où la goutte a

envahi le fond des textures. Si on regarde leur évolution globale avec le temps (figure 5.14a), on observe que leur taille augmente très rapidement - les photographies sont espacées de 10 ms.

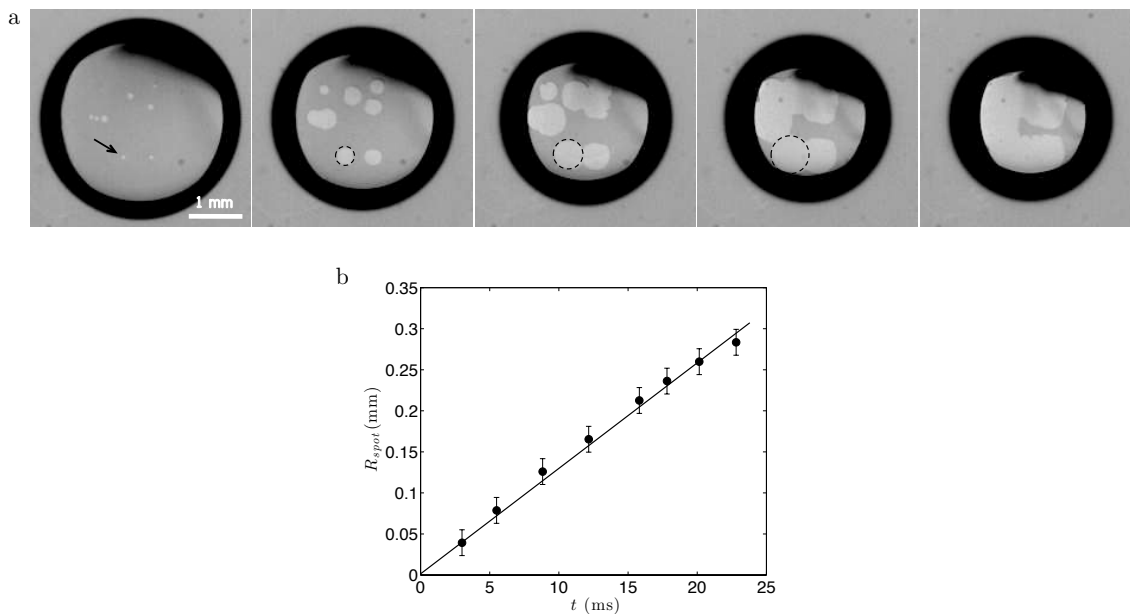


FIGURE 5.14 – a. Chronophotographie de l'évolution des spots d'empalement avec le temps, pour une goutte de glycérol de rayon 1.4 mm, de viscosité 1000 mPa.s, impactant une surface superhydrophobe ($d = 10 \mu\text{m}$, $2b = 2.5 \mu\text{m}$, $h = 10 \mu\text{m}$) transparente, à la vitesse $V = 1.6 \text{ m.s}^{-1}$. L'intervalle de temps entre chaque photographie est de 10 ms. Les spots clairs correspondent aux parties mouillées de la surface au fond des plots. La flèche et les cercles en pointillés noirs désigne le spot dont on mesure le rayon R_{spot} en fonction du temps t (b). La pente de la droite pleine sur la figure (b), vaut 0.012 m.s^{-1} .

On suit plus précisément l'évolution du rayon R_{spot} d'un spot (de la figure 5.14a) en fonction du temps (figure 5.14b). On constate que cette évolution est linéaire. La pente de la droite correspond alors à la vitesse de croissance v du spot, et dans cette expérience on trouve alors que le spot s'agrandit à la vitesse $v \approx 0.012 \pm 0.02 \text{ m.s}^{-1}$.

Il peut sembler curieux que les spots de glycérol grossissent car les textures sont hydrophobes, l'angle de contact à l'équilibre du glycérol y est en effet de 120° . Il ne peut donc pas imprégner les textures par propagation capillaire entre les plots parallèlement au fond de la surface à la manière d'un liquide mouillant dans un poreux, imprégnation décrite par la loi de Washburn pour laquelle $R \propto \sqrt{t}$ [110]. Le scénario que nous retenons pour expliquer l'augmentation de la taille des spots et le mouillage du fond de la surface est décrit par la figure 5.15. Pour déterminer lequel des deux états CB ou Wenzel est stable pour une goutte de glycérol posée sur la surface étudiée, on se rapporte au diagramme de phase de la figure 1.16 (chapitre 1). Ici, l'angle statique à l'équilibre θ_{eq} de la goutte de glycérol pur sur une surface lisse de même composition chimique que les textures vaut 120° . On a donc $\cos\theta_{eq} \approx -0.5 > -1/r \approx 0.6$. D'après le diagramme 1.16, l'état stable d'une goutte de glycérol

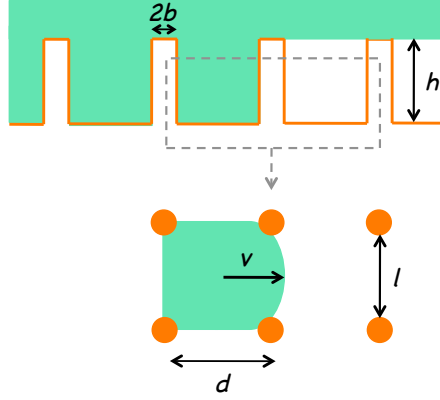


FIGURE 5.15 – Schéma d'imprégnation de la goutte visqueuse (vert) des plots, lors de son passage de l'état Cassie-Baxter à l'état Wenzel. Les plots de hauteur h , de diamètres $2b$, séparés par une distance l sont disposés en réseau carré de pas $d = l + 2b$. Le schéma du haut est une vue de côté, le schéma du bas est une vue du dessus 2D à mi-hauteur des deux interstices voisins encadrés.

sur cette surface est l'état Wenzel. Le moteur de cette imprégnation est alors le gain d'énergie ΔE obtenu par la transition de l'état CB à l'état Wenzel. D'après la relation 1.14 vue au chapitre 1, et en considérant ici une maille du système de surface d^2 , ce gain d'énergie s'écrit :

$$\Delta E \sim \gamma(\cos\theta_W - \cos\theta_{CB})d^2 \quad (5.7)$$

L'imprégnation horizontale du liquide entre les piliers séparés de la distance l est freinée par la dissipation visqueuse sur les parois piliers de hauteur h . En équilibrant le gain en énergie 5.7 et cette dissipation, on trouve donc :

$$\gamma(\cos\theta_W - \cos\theta_{CB})d^2 \sim \left(\frac{\eta v}{l^2} l^2 h\right) h \quad (5.8)$$

Où $v \sim R_{spot}/t$ est la vitesse d'imprégnation du liquide. Le rayon R_{spot} du spot évolue donc de la façon suivante avec le temps :

$$R_{spot} \sim \frac{\gamma(\cos\theta_W - \cos\theta_{CB})d^2}{\eta h^2} t \quad (5.9)$$

On retrouve donc bien l'augmentation linéaire en temps du rayon du spot observée expérimentalement sur la figure 5.14b. On remarque que le rayon du spot est proportionnel à d^2 ce qui implique que la croissance du spot sera d'autant plus rapide que les plots seront espacés. Ceci est facilement imaginable puisque, à hauteur h fixée, plus les plots sont espacés plus l'état Wenzel est favorable, donc plus l'énergie gagnée par le passage de l'état CB à l'état Wenzel est importante, donc plus l'imprégnation se fait rapidement. On peut alors estimer la vitesse v pour une goutte de glycérol

pur sur les surfaces étudiées dans l'expérience de la figure 5.14. D'après la relation 5.9, la vitesse de croissance d'un spot s'exprime de la façon suivante :

$$v \sim \frac{\gamma(\cos\theta_W - \cos\theta_{CB})d^2}{\eta h^2} \quad (5.10)$$

Or, d'après les expressions 1.6 et 1.11 (chapitre 1), on a :

$$\cos\theta_W \approx r\cos\theta_{eq} \quad \cos\theta_{CB} \approx -1 + \phi(1 + \cos\theta_{eq}) \quad (5.11)$$

On a vu que $\cos\theta_{eq} \approx -0.5$, et on a $r = 1 + 2\pi hb/d^2 \approx 1.8$ et $\phi = \pi b^2/d^2 \approx 0.05$. Donc $\cos\theta_W \approx -0.9$ et $\cos\theta_{CB} \approx -0.98$ et $\cos\theta_W - \cos\theta_{CB} \approx 0.1$. En injectant ces deux valeurs dans l'équation 5.10, on trouve $v \approx \frac{10^{-1} \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-10}} \approx 0.01 \text{ m.s}^{-1}$, ce qui est bien du même ordre de grandeur que la valeur 0.012 m.s^{-1} trouvée expérimentalement à partir de la courbe de la figure 5.14b. (Ce modèle en loi d'échelle a été réalisé avec Anaïs Gauthier.)

Par ailleurs, dans nos expériences, une goutte arrive avec une certaine vitesse sur la surface, donc les spots de glycérol sont formés par un liquide possédant une certaine cinétique. Afin de voir si cela a une influence sur la vitesse de croissance des spots v , nous avons fait varier la vitesse d'impact d'une goutte (d'un facteur 1.5), et avons mesuré les vitesses v correspondantes : on trouve qu'elles sont inchangées. La dynamique d'imprégnation observée est donc indépendante de la cinétique de la goutte à l'impact. Cependant, nous avons remarqué que pour une goutte frappant la surface avec une vitesse V plus élevée, le nombre de spots formés à t donné, augmente. En effet, 1.5 ms après que la goutte touche la surface, on observe 8 spots pour $V \approx 1.6 \text{ m.s}^{-1}$ et 23 spots pour $V \approx 1.9 \text{ m.s}^{-1}$, au même endroit sur la surface (figure 5.16). Il serait intéressant de varier plus systématiquement la vitesse d'impact, et d'étudier l'évolution du nombre de spots formés à un temps donné par rapport au moment où la goutte touche la surface. On s'attend effectivement à une dépendance car quand V augmente, la probabilité que les doigts visqueux dans l'interstice des piliers touchent le fond augmente.

Au bout d'un temps $t_{imp} = 85 \text{ ms}$, toute la surface au fond des plots, sous la goutte, est mouillée par le glycérol (figure 5.14a). Ceci est très différent du cas où la goutte empalée est une goutte d'eau, on voit alors que la couronne ne s'élargit pas, elle reste stable. Le temps d'imprégnation est donc ici bien plus court que le temps de latence que nous avons observé dans la première partie, qui valait 7.4 s pour une goutte semblable à celle considérée ici. Il existe donc peut-être un rayon critique de micro-spots, en-dessous duquel le liquide démouillerait le fond de la texture et remonterait alors pour ensuite laisser la goutte en état Cassie (voir la discussion sur l'extraction 5.2.3) ; et si les micro-spots formés par l'impact sont suffisamment grands, la goutte se plante en état Wenzel. Il serait intéressant d'évaluer ce rayon critique, que nous supposons faible dans le cas de la surface utilisée ici. En

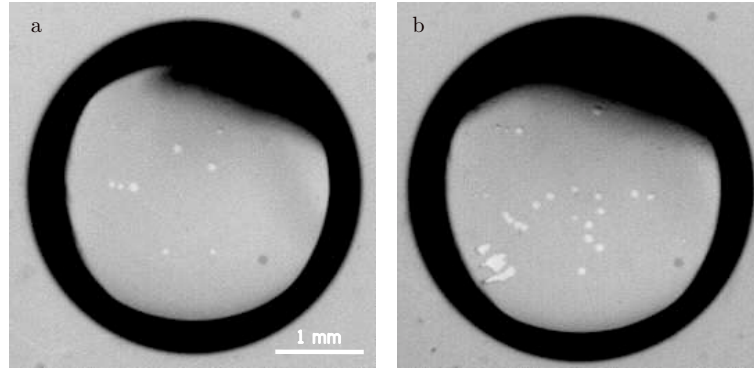


FIGURE 5.16 – Figures d’empalement d’une goutte visqueuse frappant une surface superhydrophobe avec deux vitesses différentes, $V \approx 1.6 \text{ m.s}^{-1}$ (a) et $V \approx 1.9 \text{ m.s}^{-1}$ (b). Ces images sont prises 1.5 ms après que les gouttes aient touché la surface.

effet, on a vu précédemment que l’état énergétiquement stable pour cette surface l’état Wenzel, les micro-spots atteindront donc rapidement la taille nécessaire pour démouiller entièrement l’air sous la goutte.

5.3.3 Perspectives

Les observations de ces figures d’imprégnation nous confirment que la dynamique en jeu au moment de l’impact d’une goutte visqueuse est bien différente de celle d’une goutte non visqueuse, ou de très faible viscosité. Il semblerait qu’on ait donc deux régimes dans la dynamique d’imprégnation en fonction de la viscosité du liquide considéré : un régime où les énergies en jeu sont l’énergie cinétique et l’énergie capillaire, et dans ce cas la figure d’empalement est un "donut", et un régime où la dissipation visqueuse entre aussi en jeu, où la vitesse critique d’empalement V^* est plus élevée et où la figure d’empalement d’une goutte est alors de multiples spots (figure 5.17).

Outre les perspectives mentionnées au fur et à mesure dans le chapitre, il serait intéressant d’étudier la transition d’un "donut" à une figure multi-spots. On pourrait pour cela observer la figure d’empalement pour des gouttes de viscosités comprises entre 10 et 50 mPa.s, viscosité pour laquelle nous avons constaté une augmentation de V^* .

Une expérience pourrait également beaucoup nous renseigner sur les dynamiques d’imprégnation en jeu à l’impact. Il s’agirait d’extraire le temps entre le moment où la goutte visqueuse touche le haut des piliers à l’impact, et le moment où le premier spot se forme, c’est-à-dire où la goutte touche le fond des textures. On pourrait alors explorer comment ce temps varie avec la viscosité, et ainsi espérer comprendre la dynamique d’imprégnation partielle d’une goutte dans les textures, et donc la variation de la profondeur δ de pénétration du liquide visqueux dans l’interstice entre les plots

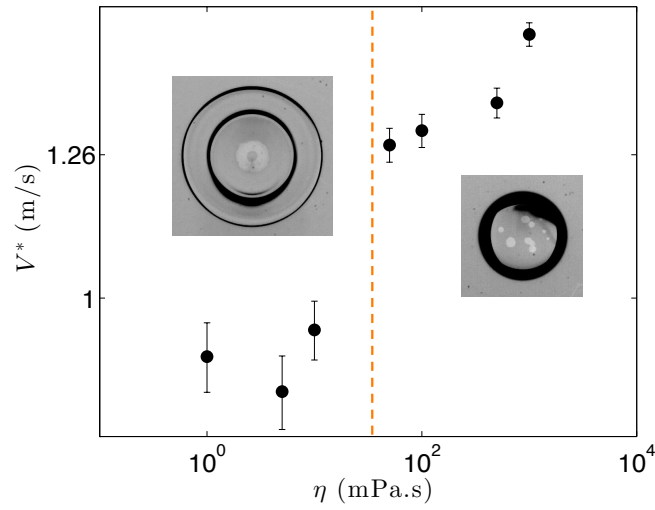


FIGURE 5.17 – Diagramme récapitulatif des deux régimes d'empalement en fonction de la viscosité. La ligne en pointillés oranges indique la viscosité critique $\eta_c \approx 40$ mPa.s. Pour $\eta < \eta_c$, la vitesse critique d'empalement $V^* < 1$ m.s⁻¹ et la figure d'empalement correspondante est un "donut". Pour $\eta > \eta_c$, $V^* > 1.26$ m.s⁻¹, et croît avec la viscosité. La figure d'empalement correspondante serait des spots multiples.

(figure 5.11 et figure 5.10) avec la viscosité. Ceci nous permettrait alors éventuellement d'étudier la possibilité de former ou non des micro-spots susceptibles de démouiller, et ainsi d'expliquer une des contributions possibles au curieux temps de latence observé.

Conclusion

Nous avons étudié dans cette thèse des cas de superhydrophobie active rencontrés dans la nature où en laboratoire.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'*Argyroneta Aquatica*, araignée aquatique qui passe sa vie sous l'eau. Grâce à son abdomen superhydrophobe recouvert d'un mince film d'air, elle possède une respiration plastronique qui lui permet de s'alimenter en oxygène gazeux. Mais elle se construit aussi une cloche d'air sous l'eau en entraînant des bulles d'air de la surface, qu'elle dépose et agglomère ensuite sous des végétaux. Nous avons montré en observant ces araignées à la caméra rapide que l'entraînement d'une bulle est le résultat d'un mouvement rapide des deux paires de pattes arrières qui créent une cavité d'air à l'interface eau/air, autour de l'abdomen superhydrophobe. Nous avons aussi étudié les dynamiques d'entraînement d'air par un corps superhydrophobe avec une araignée modèle de laboratoire, la biboule. Nous avons montré que pour des vitesses inférieures à une vitesse seuil, seul un mince film d'air est entraîné par l'araignée modèle, comme par l'argyronète lorsqu'elle sort de sa cloche sans utiliser ses pattes arrières (elle est alors très proche du système modèle). Pour la prise de bulle, quoique le système modèle s'écarte de la réalité car il ne prend pas en compte le mouvement des pattes, on a montré l'existence d'une vitesse seuil nécessaire à l'entraînement d'air, seuil décalé pour l'araignée. Nous avons également montré que le volume de la bulle entraînée par une biboule augmente (linéairement) avec la vitesse, ce qui semble être également le cas pour l'argyronète. Enfin, nous avons mis en évidence que les pattes permettent à l'araignée de maximiser le volume de la bulle, lui permettant de minimiser les aller-retours à la surface lors de la construction de sa cloche.

Nous avons ensuite mis au point et étudié des surfaces superhydrophobes synthétisées en laboratoire et couvertes de textures régulières, et dont on peut modifier les caractéristiques mécaniques ou géométriques. Nous avons d'abord fabriqué des surfaces superhydrophobes couvertes de piliers en élastomère dont on peut contrôler et changer l'élasticité. On a pu ainsi obtenir des piliers plus ou moins mous. Nous avons montré qu'une goutte d'eau millimétrique posée sur de telles surfaces élastiques adhère moins quand les textures sont plus molles, jusqu'à atteindre une hystérésis d'angle de contact presque nulle. La visualisation de ces surfaces a permis de montrer que ceci est dû à un changement de la morphologie des piliers les plus mous qui sont plus arrondis et pour la plupart cou-

chés, diminuant ainsi le nombre et la force des points d'ancrages possibles pour la ligne de contact. L'apparition de piliers couchés sur les surfaces molles semble être continue, et due au processus de fabrication qui permet au dessus des piliers de rentrer en contact avec le "sol" de la surface et d'y rester collé grâce aux forces de Van der Waals. Il serait alors intéressant de déposer une goutte de liquide pour écranter ces interactions et tenter de redresser les piliers : les propriétés de mouillage potentiellement nouvelles de ces surfaces molles à piliers dressés pourraient alors être étudiées.

Les textures de surfaces superhydrophobes, et donc leurs propriétés de mouillage, peuvent aussi être modulées par des stimuli extérieurs. Nous nous sommes intéressés à des surfaces couvertes de piliers en élastomère de cristaux liquides (ECL) et avons montré que leur hauteur et leur forme changent avec la température de la surface. Nous avons pu ainsi engendrer des différences dans le comportement de mouillage statique et dynamique de gouttes de glycérol ou d'eau pour des températures inférieures ou supérieures à la température de transition nématique-isotrope du cristal liquide : au-delà de cette température, nous pouvons piéger une goutte de glycérol qui ne l'est pas à froid. Nous sommes ainsi parvenus à piloter dans une certaine mesure la superhydrophobie de la surface en jouant sur la température.

Il serait intéressant de coupler les deux études précédentes en tentant de mettre au point de nouvelles surfaces dont l'élasticité des textures qui la couvrent peut être modulée par un stimulus externe, comme la température ou une tension électrique. Il s'agirait alors de travailler avec un élastomère dont l'élasticité est thermo- ou électro-sensible.

Les expériences menées avec les gouttes visqueuses de glycérol pour caractériser les nouvelles surfaces thermosensibles étudiées précédemment ont mis en évidence un comportement surprenant de ces gouttes à l'impact. Nous montrons en effet qu'une viscosité supérieure à environ 50 mPa.s entraîne des dynamiques différentes de mouillage entre les micro-textures. En effet, la vitesse critique d'empalement de gouttes visqueuses est plus élevée que pour une goutte peu visqueuse, et elle croît avec la viscosité. La figure d'empalement est elle aussi modifiée, et prend la forme de spots de mouillage multiples et non plus celle bien connue d'un donut. Il serait intéressant de tenter de décrire plus en détail cette nouvelle dynamique de pénétration et d'extraction d'une goutte visqueuse entre les textures, après un impact. On pourrait alors expliquer le temps de latence élevé pendant lequel la goutte ayant frappé une surface inclinée reste sur place avant de dévaler la pente et comprendre sa dépendance avec la viscosité, ainsi que la nature des différentes figures d'empalement.

Annexe A

Auto-propulsion de gouttes en état fakir sur lignes convergentes

Reyssat et al. [79] ont tenté d'induire de l'auto-propulsion en déposant des gouttes millimétriques en état Cassie-Baxter sur des surfaces superhydrophobes à gradients de plots, exhibant des gradients de fraction surfaciques de 2 à 7 %.mm⁻¹. Une perle liquide posée sur une telle surface sent alors une fraction surfacique différente à l'avant qu'à l'arrière, ce qui a pour effet de dissymétriser la goutte : elle tenterait alors de minimiser son énergie de surface en avançant vers l'angle de contact le plus faible, c'est-à-dire vers les fractions surfaciques les plus élevées. Cependant, Reyssat et al. ont observé que l'accrochage de la ligne de contact sur chacun des piliers est trop élevé pour permettre à cette dissymétrie de propulser la goutte. Afin de vaincre cette adhésion, ils ont fait vibrer la surface et ont mis en évidence l'existence d'une propulsion dont la vitesse dépend de la fréquence de vibration.

Nous tentons ici d'engendrer l'auto-propulsion d'une gouttelette sur des surfaces superhydrophobes à gradients non plus de plots mais de lignes. On réduit ainsi l'accrochage de la ligne de contact tout en gardant des gradients surfaciques du même ordre que ceux utilisés par Reyssat et al. Nous avons dans un premier temps dû fabriquer ces nouvelles surfaces, puis caractériser leurs propriétés de mouillage pour une goutte en état fakir. Enfin, nous avons testé la capacité d'une goutte à avancer de façon autonome vers les fractions surfaciques de ligne les plus élevées.

A.1 Surface superhydrophobe à gradients de lignes : fabrication

Le but est de réaliser, par photolithographie, des surfaces à gradient de lignes d'épaisseur $2b$ (soit des lignes convergentes) (figure A.1a et b). L'espacement d entre les lignes diminue du bas vers le haut de la surface sur la figure A.1a. Ces lignes sont des murs verticaux ayant une épaisseur $2b = 2$ μm et une hauteur $h \approx 10$ μm (figure A.1c). La fraction surfacique $\phi = 2b/d$ correspondante varie

ici de 2.5% pour les lignes les plus espacées (en bas) à 50% pour les plus rapprochées (en haut).

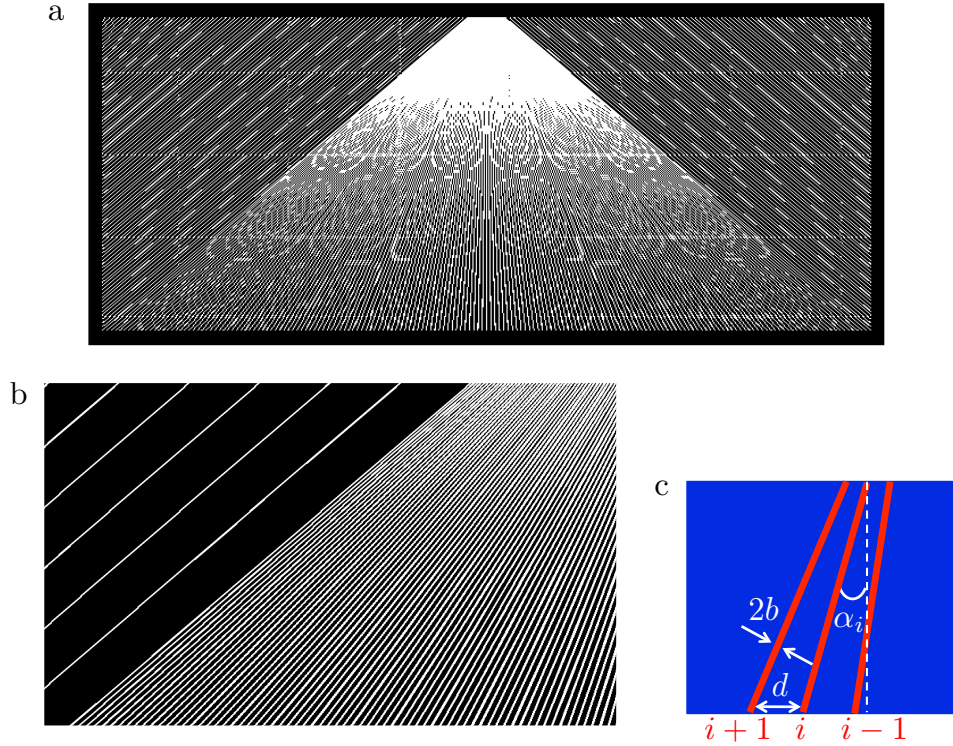


FIGURE A.1 – Images en négatif de lignes convergentes (en blanc), formant ainsi un gradient de fractions surfaciques $\nabla\phi$, qui vaut ici 7 \%.mm^{-1} . a. Surface entière, la fraction surfacique ϕ est minimale en bas et maximale en haut. La hauteur totale vaut 6.8 mm. b. Zoom sur l'extrémité de la surface à gradients de lignes, la dernière est orientée à $\alpha_{max}=45^\circ$, le reste est complété par des lignes parallèles à 45° . c. Paramètres géométriques des lignes : l'épaisseur transversale vaut $2b = 2 \text{ }\mu\text{m}$, le pas vaut d et diminue du bas vers la haut de la surface. La ligne i forme un angle α_i avec la verticale.

Pour fabriquer de telles textures, nous avons dessiné un masque en chrome que nous faisons fabriquer par un sous-traitant. Pour dessiner ces lignes nous avons procédé de la façon suivante : une ligne i forme un angle α_i avec la verticale. Cet angle vérifie $\alpha_{i+1} > \alpha_i > \alpha_{i-1}$, afin de respecter un pas constant d entre les lignes. Pour un gradient de fraction surfacique $\nabla\phi$ donné, entre le bas ($\phi = \phi_{min}$) et le haut ($\phi = \phi_{max}$) de la surface, on a :

$$\alpha_i = \arctan \left(\frac{i(d_{max} - d_{min})}{\phi_{max} - \phi_{min}} \cdot \nabla\phi \right) \quad (\text{A.1})$$

On choisit de s'arrêter de tracer des lignes quand l'angle α_i atteint la valeur maximal $\theta_{max} = 45^\circ$. Ensuite on trace des lignes parallèles orientées de 45° par rapport à la verticale, de sorte à obtenir une surface rectangulaire (figure A.1a et b). On réalise ainsi plusieurs surfaces comme celle de la figure A.1, pour obtenir des gradients de fractions surfaciques différents, allant de 2 à 7 \%.mm^{-1} .

Optimisation du protocole de fabrication

Nous avons rencontré de nombreuses difficultés à fabriquer ces surfaces. La première était que malgré le fait que les lignes soient bien droites sur le masque, après une photo-lithographie, les murs réalisés en résine formaient des vagues de longueur d'onde régulière, au lieu de murs droits. Nous pensons que ces vagues sont dues à des contraintes exercées sur la résine qui réticule, au cours des différentes étapes, et qui relâchent au moment où on dissout la résine non réticulée dans le développeur. Ces contraintes peuvent résulter de la pression du masque sur la résine au moment de l'insolation, de l'insolation et de l'étape de recuit où la réticulation aurait lieu de manière brutale. Nous avons donc réussi à résoudre ce problème en mettant le masque diminuant la pression du masque sur la résine précurée ("soft contact" au lieu de "hard contact"), en insolant le tout par cycles de 2 sec, puis en cuisant le système insolé en suivant des paliers de température (incrément de 5°C, jusqu'à 90°C). Insoler en soft-contact introduit une fine couche d'air entre le masque et la résine, qui favorise alors la diffraction des rayons UV dans ce "gap" : nous perdons donc en résolution sur l'épaisseur des murs, qui deviennent alors légèrement plus larges et s'élargissent vers le fond de la surface. La partie de la surface où la fraction surfacique ϕ est la plus élevée n'est donc pas bien résolue, les murs sont liés entre eux. Toutefois, cette limitation ne nous a pas empêché d'étudier les propriétés de mouillage du reste de la surface.

A.2 Propriétés de mouillage

A.2.1 Dépendance avec la fraction surfacique

Afin d'estimer les différences de propriétés de mouillage pour une goutte millimétrique, entre le bas (arrière de la goutte) et le haut (avant de la goutte) de la surface, nous caractérisons dans un premier temps les angles de contact d'avancée θ_a et de reculée θ_r pour une goutte d'eau millimétrique en état CB, pour différentes positions x de la goutte par rapport au bas de la surface, donc pour des fractions surfaciques de murs différentes (figure A.2). Pour cela, on fait bouger la goutte transversalement aux lignes, dans un sens puis dans l'autre, et on moyenne les valeurs de θ_a et θ_r obtenues. On en déduit alors l'hystérésis d'angle de contact en fonction de la position x de la goutte sur la surface, donc de la fraction surfacique ϕ de murs sous la goutte (figure A.3).

Comme attendu avec le modèle de Cassie-Baxter, l'angle d'avancée reste quasiment constant autour de 160° quand ϕ augmente, mais l'angle de reculée diminue fortement, surtout pour des fractions surfaciques élevées, jusqu'à atteindre une valeur de 100°. L'hystérésis d'angle de contact augmente donc avec ϕ (voir Chapitre 4 et [83]), la surface est donc moins superhydrophobe en haut de la surface qu'en bas. Mais ces mesures sont faites en bougeant la goutte transversalement aux

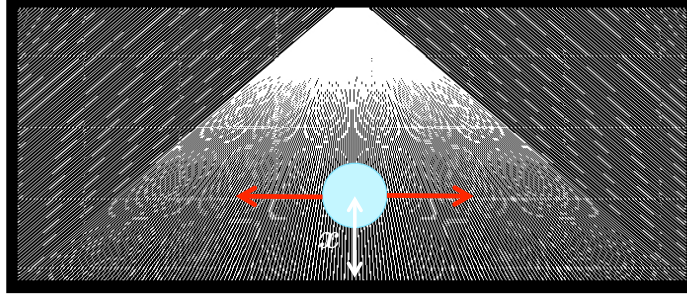


FIGURE A.2 – Schéma de principe de la mesure des angles d'avancée et de reculée d'une goutte d'eau millimétrique en état CB sur une surface à gradients de murs, placée à une distance x du bas de la surface, vue du dessus. Les flèches rouges indiquent le sens de déplacement de la goutte pour la mesure de θ_a et θ_r .

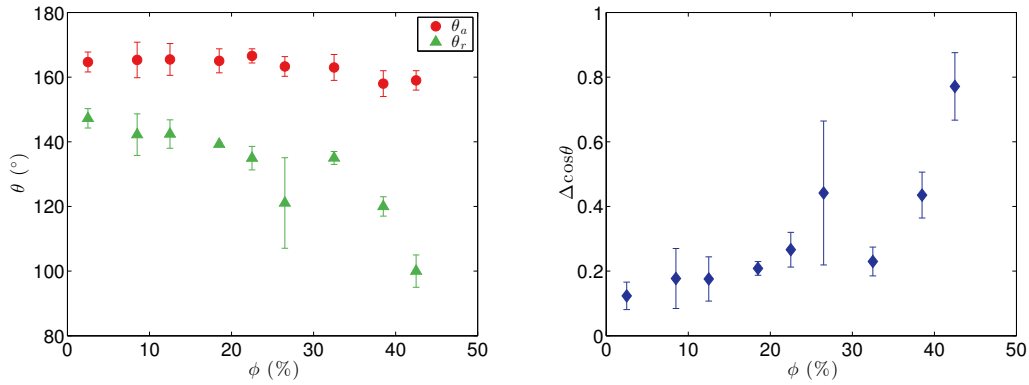


FIGURE A.3 – À gauche : angles d'avancée θ_a (rouge) et de reculée θ_r (vert), en fonction de la fraction surfacique de murs ϕ à la latitude x de la goutte. À droite : hystérésis d'angle de contact $\Delta \cos \theta$ en fonction de la fraction surfacique ϕ . Les résultats sont la combinaisons de deux séries de mesures effectuées sur une même surface de gradient $\nabla \phi = 2 \text{ \%.mm}^{-1}$.

murs, qui ont eux des angles différents θ_i . Or comme mis en évidence par Bico et al. [9], dans le cas de murs parallèles les textures sont alors anisotropes, et l'hystérésis d'angle de contact dépend de la direction dans laquelle la goutte avance par rapport à la celle des murs. Les angles mesurés précédemment sont donc en réalité la moyenne d'angles différents en fonction de l'angle d'orientation des lignes sur lesquelles la goutte se déplace. Pour comprendre l'effet de l'orientation des lignes sur le comportement de la goutte sur nos surfaces il nous paraît donc important d'étudier plus systématiquement comment varie l'adhésion d'une goutte en fonction de la direction des lignes sur lesquelles elle se déplace.

A.2.2 Effet de l'orientation des lignes

Dans cette partie, nous nous intéressons à des surfaces couvertes de murs parallèles (fabriquées par Maxime Constalonga pendant son stage de M2 dans l'équipe), d'épaisseur $2b \approx 2 \text{ }\mu\text{m}$, de hau-

teur $h \approx 10 \mu\text{m}$ et de pas $d \approx 100 \mu\text{m}$. La fraction surfacique de lignes $\phi = 2b/d$ vaut donc ici 4%. Nous caractérisons ici plus quantitativement comment varie l'hystérésis d'angle de contact, donc l'adhésion, d'une goutte d'eau millimétrique en fonction de la direction des lignes par rapport à son déplacement. On oriente ces surfaces avec un angle α par rapport à la direction de la goutte (figure A.4a), et on mesure les angles de contact d'avancée θ_a et de reculée θ_r (figure A.4b), puis l'hystérésis d'angle de contact $\Delta\cos\theta$ (figure A.4c), le tout en fonction de α .

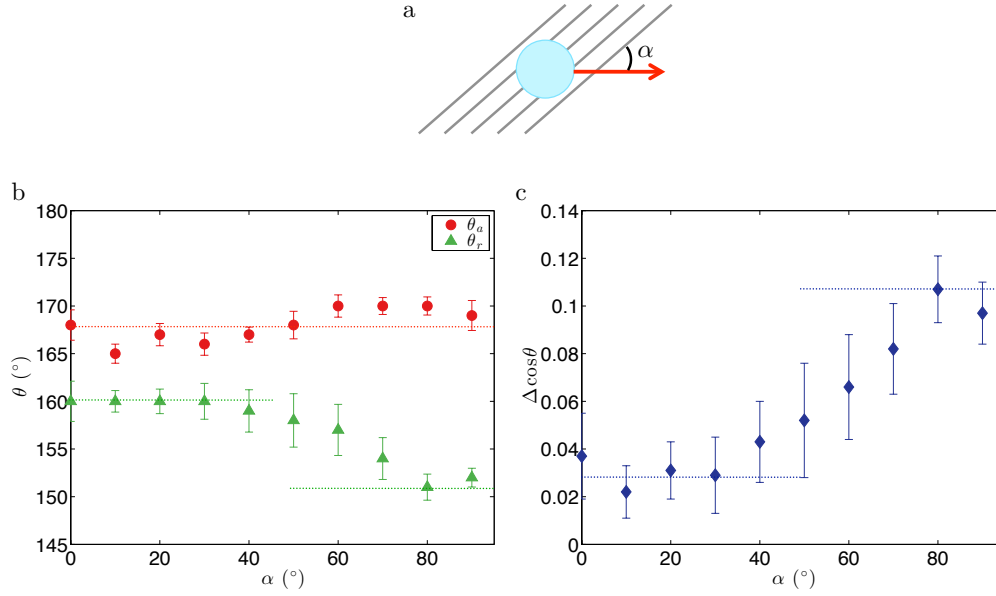


FIGURE A.4 – (a) Schéma de principe de l'expérience : on déplace une goutte d'eau millimétrique dans une direction α par rapport à celle des lignes. (b) Angles d'avancée θ_a (rouge) et de reculée θ_r (vert) en fonction de α . (c) Hystérésis d'angle de contact $\Delta\cos\theta$ en fonction de α . Ces mesures sont effectuées sur une surface couverte de murs, dont la fraction surfacique vaut 4%. Les droites en pointillés sont des guides pour l'oeil.

L'angle d'avancée θ_a reste à peu près constant autour de 165° , voir augmente légèrement pour atteindre 170° à partir d'un angle α d'environ 50° . L'angle de reculée vaut 160° pour un déplacement de la goutte le long des murs, ce qui est un angle de reculée élevé signe d'un accrochage faible. Puis il diminue de 10° en continue pour $\alpha \geq 45^\circ$. Si on déduit de ces données l'hystérésis d'angle de contact en fonction de α (figure A.4c), on constate que l'hystérésis est très faible ($\Delta\cos\theta \approx 0.02$) pour une goutte qui se déplace dans le sens des lignes, et ce jusqu'à un angle de 30° environ. Ceci traduit une très faible adhésion de la goutte sur les murs lorsque sa direction de déplacement est proche de celle des textures. En revanche, quand α augmente au-delà de 40° , l'hystérésis d'angle de contact (et donc l'adhésion) augmentent d'un facteur 4, jusqu'à ce que $\Delta\cos\theta$ atteigne la valeur 0.1 pour $\alpha \approx 80^\circ$. L'adhésion reste toutefois faible. La goutte se déplace alors perpendiculairement à l'orientation des murs, et l'adhésion à la surface est maximale.

Si on revient à nos surfaces initiales à gradient de fraction surfacique fabriquées plus haut, on

observe que les lignes ont toutes un angle inférieur à 45° par rapport à la direction de la propulsion éventuelle d'une goutte millimétrique. Il s'agit donc de l'orientation pour laquelle l'adhésion d'une telle goutte est la plus faible. Peut-elle alors être auto-propulsée ?

A.3 Auto-propulsion ?

Pour tester l'existence ou non d'une autopropulsion, nous avons déposé une goutte d'eau millimétrique sur les surfaces de différents gradients surfaciques de lignes ($\Delta\phi = 2$ à $7 \text{ \%}.\text{mm}^{-1}$) (figure A.5).

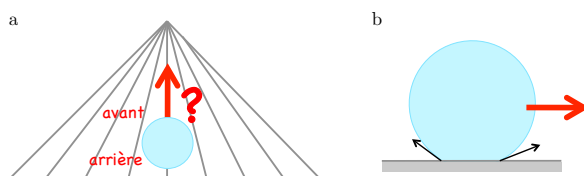


FIGURE A.5 – Schémas d'une vue de dessus (a) et d'une vue de côté (b) d'une goutte d'eau millimétrique posée sur une surface à gradient de fraction surfacique. La flèche rouge indique le sens d'une propulsion éventuelle.

Sur aucune de ces surfaces avons-nous observé de propulsion... Nous avons ensuite fait impacter verticalement des gouttes millimétriques sur chacune de ces surfaces pour voir si le rebond est dissymétrique, c'est-à-dire si la goutte rebondit non plus verticalement comme ce serait le cas sur une surface superhydrophobe isotrope, mais en se dirigeant vers la partie de la surface la moins superhydrophobe. Un tel rebond asymétrique prouverait une adhésion plus forte de la goutte sur la surface à l'avant qu'à l'arrière (figure A.5). C'est ainsi que Reyssat et al. ont testé la possibilité d'auto-propulser une goutte en lui fournissant une énergie supplémentaire lui permettant de se dissymétriser dynamiquement (dans leur cas grâce aux vibrations de la surface et donc de la goutte) [79]. Or nous avons observé que la goutte rebondissait parfaitement verticalement après l'impact. Donc dans notre cas, même en apportant une énergie extérieure au système, la goutte ne sera pas propulsée.

On peut alors se demander si, dans le cas des lignes, la fraction surfacique a une grande influence sur l'adhésion d'une goutte se déplaçant dans leur direction. Il serait donc intéressant d'étudier la dépendance de l'hystérésis d'angles de contact d'une goutte se déplaçant le long de murs parallèles hydrophobes, avec la fraction surfacique (pour des valeurs de ϕ typiquement comprise entre 2 et 45%). Ainsi, si la dépendance est très faible, on ne pourra pas espérer réaliser une auto-propulsion de goutte sur des surfaces à gradient surfacique de lignes car la goutte ne verra pas de différence de mouillage entre l'avant et l'arrière ; si, en revanche, on observe une dépendance de l'adhésion dans le sens des murs, avec leur fraction surfacique, on pourra alors espérer parvenir à propulser une goutte de façon auto-entretenue, à condition de trouver un moyen de la réduire davantage tout en conservant un gradient d'accrochage.

Annexe B

Surfaces à trous vs. Surfaces à plots

Nous nous intéressons ici à la comparaison des propriétés de mouillage d'une surface superhydrophobe recouverte de micro-plots et de son négatif, c'est-à-dire d'une surface recouverte de micro-trous, à fractions surfaciques égales. Les micro-trous ont l'avantage de pouvoir jouer le rôle de réservoirs de liquide, et de telles surfaces-réservoirs superhydrophobes pourrait être intéressantes pour de nombreuses applications, par exemple en optique.

B.1 Fabrication

Il s'agit dans un premier temps de fabriquer des surfaces couvertes de réseaux carrés de micro-piliers et de micro-trous, de même fraction surfacique ϕ (figure B.1), par photo-lithographie. Les plots ont un diamètre $2b_p$ qui vaut $3\text{ }\mu\text{m}$, leur hauteur h vaut $13\text{ }\mu\text{m}$, et on fait varier le pas d_p pour obtenir des surfaces avec différentes fractions surfaciques $\phi_p \sim \pi b_p^2/d^2$ (figure B.1a). Les puits sont séparés par des murs d'épaisseur $2b_t = 2\text{ }\mu\text{m}$, ils ont aussi une profondeur h de $13\text{ }\mu\text{m}$, et on change le pas d_t du réseau afin de faire ici aussi varier la fraction surfacique ϕ_t , avec $\phi_t \sim 1 - \pi(d_t - 2b_t)^2/4d^2$ (figure B.1b). Ainsi, à chaque surface couverte de micro-plots correspond une surface couverte de micro-puits de même fraction surfacique.

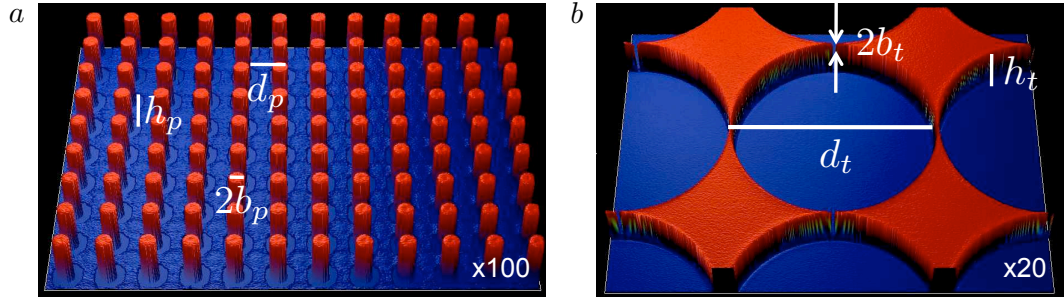


FIGURE B.1 – Images obtenues par profilométrie optique d'une surface à plots (a) et d'une surface à trous (b), de même fractions surfaciques $\phi = \phi_p = \phi_t \approx 23.5\%$.

Nous souhaitons que les fractions surfaciques des surfaces étudiées restent faibles pour qu'elles soient le plus superhydrophobes possible. Pour que ϕ_t soit faible il faut que le diamètre des trous soit grand : si on veut $\phi < 20\%$, le trou doit être millimétrique, de l'ordre de la taille des gouttes d'eau utilisées. Il faut donc veiller à ce que le diamètre des trous soit petit devant la longueur capillaire, afin qu'une goutte d'eau millimétrique posée sur une telle surface reste bien sur le dessus des bords des puits, et que l'interface ne puisse pas se déformer pour toucher le fond. Nous avons donc décidé de prendre un diamètre de puit maximum de $153\text{ }\mu\text{m}$ ce qui impose une fraction surfacique minimale de 23.5% , pour les surfaces à trous comme à plots, ce qui est déjà une valeur plutôt élevée pour une surface superhydrophobe. Nous avons par ailleurs fait varier la fraction de solide jusqu'à 35% . Au-delà, les plots doivent être séparés d'une distance inférieure à $1.5\text{ }\mu\text{m}$, ce qui est en-deçà de la résolution accessible par la technique de photolithographie à notre disposition.

B.2 Propriétés de mouillage

Nous souhaitons étudier l'influence de la forme des structures, à fraction surfacique égale, sur l'adhésion d'une goutte d'eau millimétrique aux défauts. Pour cela, nous gonflons et dégonflons une goutte sur les surfaces couvertes de plots et celles couvertes de trous. Nous mesurons alors les angles d'avancée et de reculée, et en déduisons l'hystérésis d'angle de contact $\Delta\cos\theta$ d'une telle goutte, en fonction de la fraction surfacique ϕ (figure B.2).

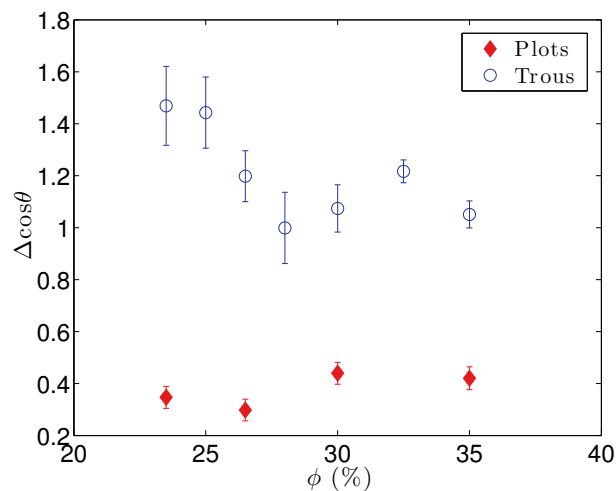


FIGURE B.2 – Hystérésis d'angle de contact $\Delta\cos\theta$ en fonction de la fraction surfacique $\phi = \phi_p = \phi_t$.

On remarque qu'à fraction surfacique égale, les trous entraînent une hystérésis beaucoup plus importante que les plots. Ce n'est donc pas uniquement la fraction surfacique de solide sous la goutte qui détermine son degré d'adhésion à une surface superhydrophobe, ce qui a d'ailleurs été aussi mis

en évidence par Dorrer et Rühe [25]. Dans notre cas, il semblerait que la ligne de contact explore les bords des trous comme des défauts sur lesquels elle s'accroche, et étant donné leur grande taille (ils sont dix fois plus larges que les plots) l'adhésion est élevée. On constate d'ailleurs que dans le cas des trous, $\Delta \cos \theta$ semble décroître quand ϕ augmente, or sur des surfaces couvertes de micropiliers l'inverse est observé [79]. Ceci confirmerait le scénario ci-dessus. Il serait alors intéressant de comparer cette hystérésis à celle créée par le négatif des surfaces à trou utilisées ici, c'est-à-dire des surfaces couvertes de plots de même diamètre que les puits, espacés de la même distance, donc dont la fraction surfacique vaut $1-\phi$.

Bibliographie

- [1] Jeffrey M. Aristoff, Tadd T. Truscott, Alexandra H. Techet, and John W. M. Bush. The water entry of decelerating spheres. *Physics of Fluids*, 22(3) :032102, 2010.
- [2] J.M. Aristoff and J.W.M. Bush. Water entry of small hydrophobic spheres. *Journal of Fluid Mechanics*, 619 :45, 2009.
- [3] A. Balmert, H. Florian Bohn, P. Ditsche-Kuru, and W. Barthlott. Dry under water : Comparative morphology and functional aspects of air-retaining insect surfaces. *Journal of Morphology*, 272 :442–451, 2011.
- [4] Wilhelm Barthlott and Christoph Neinhuis. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202(1) :1–8, 1997.
- [5] Wilhelm Barthlott, Thomas Schimmel, Sabine Wiersch, Kerstin Koch, Martin Brede, Matthias Barczewski, Stefan Walheim, Aaron Weis, Anke Kaltenmaier, Alfred Leder, et al. The salvinia paradox : superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water. *Advanced Materials*, 22(21) :2325–2328, 2010.
- [6] D Bartolo, F Bouamrine, É Verneuil, a Buguin, P Silberzan, and S Moulinet. Bouncing or sticky droplets : Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces. *Europhysics Letters (EPL)*, 74(2) :299–305, April 2006.
- [7] Denis Bartolo, Christophe Josserand, and Daniel Bonn. Retraction dynamics of aqueous drops upon impact on non-wetting surfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 545(-1) :329, December 2005.
- [8] Nelson Rei Bernardino, Valentin Blickle, and Siegfried Dietrich. Wetting of surfaces covered by elastic hairs. *Langmuir*, 26(10) :7233–7241, 2010.
- [9] José Bico, Christian Marzolin, and David Quéré. Pearl drops. *EPL (Europhysics Letters)*, 47(2) :220, 1999.
- [10] José Bico, Uwe Thiele, and David Quéré. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 206(1) :41–46, 2002.
- [11] Jonathan B Boreyko and Chuan-Hua Chen. Restoring superhydrophobicity of lotus leaves with vibration-induced dewetting. *Physical review letters*, 103(17) :174502, 2009.
- [12] Jonathan B Boreyko and C Patrick Collier. Delayed frost growth on jumping-drop superhydrophobic surfaces. *ACS nano*, 7(2) :1618–1627, 2013.

- [13] Wilco Bouwhuis, Roeland CA van der Veen, Tuan Tran, Diederik L Keij, Koen G Winkels, Ivo R Peters, Devaraj van der Meer, Chao Sun, Jacco H Snoeijer, and Detlef Lohse. Maximal air bubble entrainment at liquid-drop impact. *Physical review letters*, 109(26) :264501, 2012.
- [14] Miguel Camacho-Lopez, Heino Finkelmann, Peter Palffy-Muhoray, and Michael Shelley. Fast liquid-crystal elastomer swims into the dark. *Nature materials*, 3(5) :307–310, 2004.
- [15] ABD Cassie. Contact angles. *Discussions of the Faraday Society*, 3 :11–16, 1948.
- [16] ABD Cassie and S Baxter. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40 :546–551, 1944.
- [17] Zdenek Cerman, Boris F Striffler, and Wilhelm Barthlott. Dry in the water : the superhydrophobic water fern salvinia—a model for biomimetic surfaces. In *Functional surfaces in biology*, pages 97–111. Springer, 2009.
- [18] S Chandrasekhar. Hydrodynamics and hydrodynamic stability. *Clarendon, Oxford*, page 652, 1961.
- [19] Yong Chen and Anne Pepin. Nanofabrication : Conventional and nonconventional methods. *Electrophoresis*, 22(2) :187–207, 2001.
- [20] Yu-Chen Chuang, Che-Kang Chu, Shih-Yao Lin, and Li-Jen Chen. Evaporation of water droplets on soft patterned surfaces. *Soft matter*, 10(19) :3394–3403, 2014.
- [21] Illustrations de Gerda Conte de Marie Colmont. *Perlette goutte d’eau*. Albums du père castor, Flammarion éditeur, 1960.
- [22] P. G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. Gouttes, bulles, perles et ondes, 2002.
- [23] Pierre-Gilles De Gennes. Wetting : statics and dynamics. *Reviews of modern physics*, 57(3) :827, 1985.
- [24] Tao Deng, Kripa K Varanasi, Ming Hsu, Nitin Bhate, Chris Keimel, Judith Stein, and Margaret Blohm. Nonwetting of impinging droplets on textured surfaces. *Applied Physics Letters*, 94(13) :133109, 2009.
- [25] Christian Dorrer and Jürgen Rühe. Micro to nano : Surface size scale and superhydrophobicity. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2(1) :327–332, 2011.
- [26] V. Duclaux, F. Caille, C. Duez, C. Ybert, L. Bocquet, and C. Clanet. Dynamics of transient cavities. *Journal of Fluid Mechanics*, 591 :1–19, 2007.
- [27] Cyril Duez, Christophe Ybert, Christophe Clanet, and Lydéric Bocquet. Making a splash with water repellency. *Nature Physics*, 3(3) :180–183, February 2007.
- [28] D C Duffy, J C McDonald, O J Schueller, and G M Whitesides. Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane). *Analytical chemistry*, 70(23) :4974–84, December 1998.
- [29] R. Ege. On the respiratory function of the air stores carried by some aquatic insects (corixidae, dytiscidae and notonecta). *Z. allg. Physiol*, 17 :81–125, 1915.

- [30] S Farhadi, M Farzaneh, and SA Kulinich. Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*, 257(14) :6264–6269, 2011.
- [31] M. R. Flynn and John W. M. Bush. Underwater breathing : the mechanics of plastron respiration. *Journal of Fluid Mechanics*, 608 :275–296, July 2008.
- [32] D Fuard, T Tzvetkova-Chevolleau, S Decossas, Philippe Tracqui, and P Schiavone. Optimization of poly-di-methyl-siloxane (pdms) substrates for studying cellular adhesion and motility. *Microelectronic Engineering*, 85(5) :1289–1293, 2008.
- [33] Xuefeng Gao and Lei Jiang. Biophysics : water-repellent legs of water striders. *Nature*, 432(7013) :36–36, 2004.
- [34] Xuefeng Gao, Xin Yan, Xi Yao, Liang Xu, Kai Zhang, Junhu Zhang, Bai Yang, and Lei Jiang. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography. *Advanced Materials*, 19(17) :2213–2217, 2007.
- [35] J. W. Glasheen and T. A. McMahon. Vertical water entry of disks at low froude numbers. *Physics of Fluids*, 8 :2078, 1996.
- [36] Marine Guémas, Álvaro G Marín, and Detlef Lohse. Drop impact experiments of non-newtonian liquids on micro-structured surfaces. *Soft Matter*, 8(41) :10725–10731, 2012.
- [37] GS Hartley and RT Brunskill. Reflection of water drops from surfaces. *Surface phenomena in chemistry and biology*, 214, 1958.
- [38] Min He, Jingxia Wang, Huiling Li, Xiaoling Jin, Jianjun Wang, Biqian Liu, and Yanlin Song. Super-hydrophobic film retards frost formation. *Soft Matter*, 6(11) :2396–2399, 2010.
- [39] Charles W. Heckman. Comparative Morphology of Arthropod Exterior Surfaces with the Capability of Binding a Film of Air Underwater. *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie*, 68(5) :715–736, 1983.
- [40] Hergé. *On a marché sur la Lune*. Les aventures de Tintin, 1954.
- [41] HE Hinton. Plastron respiration in bugs and beetles. *Journal of Insect Physiology*, 22(11) :1529–1550, 1976.
- [42] HE Hinton and GM Jarman. A diffusion equation for tapered plastrons. *Journal of Insect Physiology*, 22(9) :1263–1265, 1976.
- [43] David L Hu, Brian Chan, and John WM Bush. The hydrodynamics of water strider locomotion. *Nature*, 424(6949) :663–666, 2003.
- [44] C Ishino, K Okumura, and D Quéré. Wetting transitions on rough surfaces. *EPL (Europhysics Letters)*, 68(3) :419, 2004.
- [45] J. F. Joanny and P. G. de Gennes. A model for contact angle hysteresis. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1) :552, 1984.
- [46] RE Johnson and RH Dettre. Contact angle, wettability, and adhesion. *Advances in chemistry series*, 43 :112, 1964.

- [47] S. Kehl and K. Dettner. Surviving submerged—setal tracheal gills for gas exchange in adult rheophilic diving beetles. *Journal of Morphology*, 270 :1348–1355, 2009.
- [48] Joseph B Keller. Surface tension force on a partly submerged body. *Physics of Fluids (1994-present)*, 10(11) :3009–3010, 1998.
- [49] Tom N Krupenkin, J Ashley Taylor, Evelyn N Wang, Paul Kolodner, Marc Hodes, and Todd R Salamon. Reversible wetting-dewetting transitions on electrically tunable superhydrophobic nanostructured surfaces. *Langmuir*, 23(18) :9128–9133, 2007.
- [50] SA Kulinich, S Farhadi, K Nose, and XW Du. Superhydrophobic surfaces : are they really ice-repellent ? *Langmuir*, 27(1) :25–29, 2010.
- [51] Dae Hee Kwon and Sang Joon Lee. Impact and wetting behaviors of impinging microdroplets on superhydrophobic textured surfaces. *Applied Physics Letters*, 100(17) :171601, 2012.
- [52] Aurélie Lafuma and David Quéré. Superhydrophobic states. *Nature materials*, 2(7) :457–460, 2003.
- [53] Joerg Lahann, Samir Mitragotri, Thanh-Nga Tran, Hiroki Kaido, Jagannathan Sundaram, Insung S Choi, Saskia Hoffer, Gabor A Somorjai, and Robert Langer. A reversibly switching surface. *Science*, 299(5605) :371–374, 2003.
- [54] LD Landau and EM Lifshitz. Theory of elasticity, 1986. *Course of Theoretical Physics*, 1986.
- [55] PS Laplace. Theory of capillary attraction. *Supplements to the 10th book of Celestial Mechanics*, 1807.
- [56] Iain a Larmour, Steven E J Bell, and Graham C Saunders. Remarkably simple fabrication of superhydrophobic surfaces using electroless galvanic deposition. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 46(10) :1710–2, January 2007.
- [57] Chao Li, Renwei Guo, Xi Jiang, Shuxin Hu, Lin Li, Xinyu Cao, Huai Yang, Yanlin Song, Yongmei Ma, and Lei Jiang. Reversible Switching of Water-Droplet Mobility on a Superhydrophobic Surface Based on a Phase Transition of a Side-Chain Liquid-Crystal Polymer. *Advanced Materials*, 21(42) :4254–4258, November 2009.
- [58] Min-Hui Li and Patrick Keller. Artificial muscles based on liquid crystal elastomers. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364(1847) :2763–2777, 2006.
- [59] Ho Sun Lim, Donghoon Kwak, Dong Yun Lee, Seung Goo Lee, and Kilwon Cho. UV-driven reversible switching of a rose-like vanadium oxide film between superhydrophobicity and superhydrophilicity. *Journal of the American Chemical Society*, 129(14) :4128–9, April 2007.
- [60] Jari Malm, Elina Sahramo, Maarit Karppinen, and Robin H. a. Ras. Photo-Controlled Wettability Switching by Conformal Coating of Nanoscale Topographies with Ultrathin Oxide Films. *Chemistry of Materials*, 22(11) :3349–3352, June 2010.

- [61] Madhav Mani, Shreyas Mandre, and Michael P Brenner. Events before droplet splashing on a solid surface. *Journal of Fluid Mechanics*, 647 :163–185, 2010.
- [62] G. Manukyan, J. M. Oh, D. van den Ende, R. G. H. Lammertink, and F. Mugele. Electrical switching of wetting states on superhydrophobic surfaces : A route towards reversible cassie-to-wenzel transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :014501, Jan 2011.
- [63] Philip GD Matthews and Roger S Seymour. Diving insects boost their buoyancy bubbles. *Nature*, 441(7090) :171–171, 2006.
- [64] H. Miyazaki. *Mizugumo Monmon*. Studio Ghibli, 2006.
- [65] Akira Nakajima, Kazuhito Hashimoto, and Toshiya Watanabe. Recent studies on superhydrophobic films. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 132(1) :31–41, 2001.
- [66] C Neinhuis and W Barthlott. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany*, 79(6) :667–677, 1997.
- [67] AW Neumann. Contact angles and their temperature dependence : thermodynamic status, measurement, interpretation and application. *Advances in colloid and interface science*, 4(2) :105–191, 1974.
- [68] Alexander Otten and Stephan Herminghaus. How plants keep dry : a physicist’s point of view. *Langmuir*, 20(6) :2405–2408, 2004.
- [69] Periklis Papadopoulos, Lena Mammen, Xu Deng, Doris Vollmer, and Hans-Jürgen Butt. How superhydrophobicity breaks down. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(9) :3254–3258, 2013.
- [70] Neelesh A Patankar. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. *Langmuir*, 19(4) :1249–1253, 2003.
- [71] Neelesh A Patankar. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces. *Langmuir*, 20(17) :7097–7102, 2004.
- [72] Roderick B Pernites, Ramakrishna R Ponnampati, and Rigoberto C Advincula. Superhydrophobic-superoleophilic polythiophene films with tunable wetting and electrochromism. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 23(28) :3207–13, July 2011.
- [73] Keyvan Piroird, Christophe Clanet, and David Quéré. Capillary extraction. *Langmuir*, 27(15) :9396–9402, 2011.
- [74] Y Pomeau and J Vannimenus. Contact angle on heterogeneous surfaces : weak heterogeneities. *Journal of colloid and interface science*, 104(2) :477–488, 1985.
- [75] David Quéré. Non-sticking drops. *Reports on Progress in Physics*, 68(11) :2495, 2005.
- [76] David Quéré, Aurélie Lafuma, and José Bico. Slippery and sticky microtextured solids. *Nanotechnology*, 14(10) :1109, 2003.
- [77] Hermann Rahn and Charles V Paganelli. Gas exchange in gas gills of diving insects. *Respiration physiology*, 5(1) :145–164, 1968.

- [78] Y. Lanceau (Réalisateur). ZED production. Film.
- [79] M Reyssat, F Pardo, and D Quéré. Drops onto gradients of texture. *EPL (Europhysics Letters)*, 87(3) :36003, 2009.
- [80] M Reyssat, a Pépin, F Marty, Y Chen, and D Quéré. Bouncing transitions on microtextured materials. *Europhysics Letters (EPL)*, 74(2) :306–312, April 2006.
- [81] M Reyssat, JM Yeomans, and D Quéré. Impalement of fakir drops. *EPL (Europhysics Letters)*, 81(2) :26006, 2008.
- [82] M. Callies Reyssat. *Splendeur et misère de l'effet lotus*. PhD thesis, Paris VI, 2007.
- [83] Mathilde Reyssat and David Quéré. Contact Angle Hysteresis Generated by Strong Dilute Defects. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(12) :3906–3909, March 2009.
- [84] D Richard. *Situations de mouillage nul*. PhD thesis, Paris VI, 2000.
- [85] D Richard and D Quéré. Bouncing water drops. *EPL (Europhysics Letters)*, 50(6) :769, 2000.
- [86] Denis Richard, Christophe Clanet, and David Quéré. Contact time of a bouncing drop. *Nature*, 417(6891) :811, June 2002.
- [87] Ralph Allen Sampson. On stokes's current function. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. A*, pages 449–518, 1891.
- [88] Ji San Lee, Byung Mook Weon, Jung Ho Je, and Kamel Fezzaa. How does an air film evolve into a bubble during drop impact? *Physical review letters*, 109(20) :204501, 2012.
- [89] Antoni Sánchez-Ferrer, Tamás Fischl, Mike Stubenrauch, Helmut Wurmus, Martin Hoffmann, and Heino Finkelmann. Photo-crosslinked side-chain liquid-crystalline elastomers for micro-systems. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 210(20) :1671–1677, 2009.
- [90] D. Schütz and M. Taborsky. Adaptations to an aquatic life may be responsible for the reversed sexual size dimorphism in the water spider, argyroneta aquatica. *Evolutionary ecology research*, 5 :105–117, 2003.
- [91] D. Schütz, M. Taborsky, and T. Drapela. Air bells of water spiders are an extended phenotype modified in response to gas composition. *Journal of Experimental Zoology Part A : Ecological Genetics and Physiology*, 307 :549–555, 2007.
- [92] Jacopo Seiwert, Christophe Clanet, and David Quéré. Coating of a textured solid. *Journal of Fluid Mechanics*, 669 :55–63, 2011.
- [93] Roger S Seymour and Stefan K Hetz. The diving bell and the spider : the physical gill of Argyroneta aquatica. *The Journal of experimental biology*, 214(Pt 13) :2175–81, July 2011.
- [94] Jane M Shaw, Jeffrey D Gelorme, Nancy C LaBianca, Will E Conley, and Steven J Holmes. Negative photoresists for optical lithography. *IBM Journal of Research and Development*, 41(1.2) :81–94, 1997.
- [95] Neil J Shirtcliffe, Glen McHale, Michael I Newton, Carole C Perry, and F Brian Pyatt. Plastron properties of a superhydrophobic surface. *Applied Physics Letters*, 89(10) :104106, 2006.

- [96] TheClipcutter.
- [97] Donald L Thomsen, Patrick Keller, Jawad Naciri, Roger Pink, Hong Jeon, Devanand Shenoy, and Banahalli R Ratna. Liquid Crystal Elastomers with Mechanical Properties of a Muscle. pages 5868–5875, 2001.
- [98] W H Thorpe. Plastron respiration in aquatic insects. *Biological reviews of the Cambridge Philosophical Society*, 25(3) :344–90, July 1950.
- [99] WH Thorpe and DJ Crisp. Studies on plastron respiration ii. the respiratory efficiency of the plastron in aphelocheirus. *Journal of Experimental Biology*, 24(3-4) :270–303, 1947.
- [100] WH Thorpe and DJ Crisp. Studies on plastron respiration iii. the orientation responses of aphelocheirus [hemiptera, aphelocheiridae (naucoridae)] in relation to plastron respiration ; together with an account of specialized pressure receptors in aquatic insects. *Journal of Experimental Biology*, 24(3-4) :310–329, 1947.
- [101] William Homan Thorpe and DJ Crisp. Studies on plastron respiration i. the biology of aphelocheirus [hemiptera, aphelocheiridae (naucoridae)] and the mechanism of plastron retention. *Journal of Experimental Biology*, 24(3-4) :227–269, 1947.
- [102] Stephen Timoshenko, Sergius Woinowsky-Krieger, and S Woinowsky-Krieger. *Theory of plates and shells*, volume 2. McGraw-hill New York, 1959.
- [103] S Tomotika. On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 150(870) :322–337, 1935.
- [104] Piotr Tourkine, Marie Le Merrer, and David Quéré. Delayed freezing on water repellent materials. *Langmuir*, 25(13) :7214–7216, 2009.
- [105] Peichun Tsai, Rob GH Lammertink, Matthias Wessling, and Detlef Lohse. Evaporation-triggered wetting transition for water droplets upon hydrophobic microstructures. *Physical review letters*, 104(11) :116102, 2010.
- [106] Ivan U Vakarelski, Neelesh A Patankar, Jeremy O Marston, Derek YC Chan, and Sigurdur T Thoroddsen. Stabilization of leidenfrost vapour layer by textured superhydrophobic surfaces. *Nature*, 489(7415) :274–277, 2012.
- [107] Roeland CA van der Veen, Maurice HW Hendrix, Tuan Tran, Chao Sun, Peichun Amy Tsai, and Detlef Lohse. How microstructures affect air film dynamics prior to drop impact. *Soft matter*, 10(21) :3703–3707, 2014.
- [108] Tuukka Verho, Juuso T Korhonen, Lauri Sainiemi, Ville Jokinen, Chris Bower, Kristian Franze, Sami Franssila, Piers Andrew, Olli Ikkala, and Robin HA Ras. Reversible switching between superhydrophobic states on a hierarchically structured surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(26) :10210–10213, 2012.
- [109] Thomas Wagner, Christoph Neinhuis, and Wilhelm Barthlott. Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculptures. *Acta Zoologica*, 77(3) :213–225, 1996.

- [110] Edward W Washburn. The dynamics of capillary flow. *Physical review*, 17(3) :273, 1921.
- [111] Robert N Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8) :988–994, 1936.
- [112] Robert N Wenzel. Surface roughness and contact angle. *The Journal of Physical Chemistry*, 53(9) :1466–1467, 1949.
- [113] Katrina M Wisdom, Jolanta A Watson, Xiaopeng Qu, Fangjie Liu, Gregory S Watson, and Chuan-Hua Chen. Self-cleaning of superhydrophobic surfaces by self-propelled jumping condensate. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(20) :7992–7997, 2013.
- [114] AM Worthington. On the forms assumed by drops of liquids falling vertically on a horizontal plate. *Proceedings of the royal society of London*, 25(171-178) :261–272, 1876.
- [115] AM Worthington. A second paper on the forms assumed by drops of liquids falling vertically on a horizontal plate. *Proceedings of the Royal Society of London*, 25(171-178) :498–503, 1876.
- [116] Zi Liang Wu, Axel Buguin, Hong Yang, Jean-Marie Taulemesse, Nicolas Le Moigne, Anne Bergeret, Xiaogong Wang, and Patrick Keller. Microstructured Nematic Liquid Crystalline Elastomer Surfaces with Switchable Wetting Properties. *Advanced Functional Materials*, 23(24) :3070–3076, June 2013.
- [117] Zi Liang Wu, Renbo Wei, Axel Buguin, Jean-Marie Taulemesse, Nicolas Le Moigne, Anne Bergeret, Xiaogong Wang, and Patrick Keller. Stimuli-responsive topological change of microstructured surfaces and the resultant variations of wetting properties. *ACS applied materials & interfaces*, 5(15) :7485–91, August 2013.
- [118] Fan Xia, Ying Zhu, Lin Feng, and Lei Jiang. Smart responsive surfaces switching reversibly between super-hydrophobicity and super-hydrophilicity. *Soft Matter*, 5(2) :275, 2009.
- [119] Yu-Hao Yeh, Kuan-Hung Cho, and Li-Jen Chen. Effect of softness of polydimethylsiloxane on the hydrophobicity of pillar-like patterned surfaces. *Soft Matter*, 8(4) :1079–1086, 2012.
- [120] Thomas Young. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, pages 65–87, 1805.

Résumé

Une goutte d'eau posée sur une feuille de lotus reste sphérique, sous forme de perle, et roule très facilement sans laisser de trace derrière elle ; la feuille est ainsi protégée de l'eau. On appelle cette propriété superhydrophobie, ou « effet Lotus ». Cette thèse porte sur l'étude de cas de superhydrophobie originaux rencontrés dans la nature et tente de s'en inspirer pour construire des matériaux nouveaux.

Une partie de cette thèse est consacrée à une araignée remarquable, l'Argyronète Aquatique, qui a tout d'une araignée terrestre, en particulier sa structure et son mode respiratoire, mais qui a la particularité de vivre en permanence sous l'eau. Afin de respirer de l'oxygène gazeux, elle se construit un abri sous-marin sous la forme d'une cloche d'air en accumulant des bulles d'air qu'elle tire à la surface de l'eau grâce à son abdomen superhydrophobe. Nous nous intéressons au couplage des propriétés superhydrophobes de l'abdomen avec la dynamique des cavités créées lorsque l'araignée quitte ces interfaces air/eau.

Une autre idée est de s'inspirer des propriétés de surfaces superhydrophobes vivantes de la nature pour mettre au point de nouveaux matériaux actifs. Il est maintenant bien établi que la rugosité d'une surface joue un rôle crucial dans ses propriétés de mouillage. L'enjeu est donc de parvenir à modifier une rugosité a priori figée. Nous discutons ainsi comment fabriquer des textures avec un matériau dont on peut moduler les propriétés mécaniques, par exemple son élasticité. Pour aller plus loin, il est possible de mettre au point des surfaces dont on peut modifier la structure des textures par un stimulus extérieur afin d'en varier les propriétés de mouillage. Enfin, nous montrons que le comportement d'une goutte non-mouillante sur de telles surfaces peut dépendre de ses propriétés rhéologiques, et en particulier de sa viscosité.

Mots clés : superhydrophobie, biomimétisme, entraînement d'air, thermo-sensibilité, élasto-capillarité, impregnation visqueuse.

Abstract

A droplet of water on a lotus leaf stays spherical as a bead, and rolls very easily without leaving any trace behind ; the leaf is thus protected from water and stays dry. This property is called superhydrophobicity, or « Lotus effect ». This thesis is about studying remarkable superhydrophobic behaviors in nature and understanding their origins to inspire the creation of new materials.

A part of this thesis is dedicated to an unusual spider, the Diving Bell spider, which has everything of a terrestrial spider, especially its structure and respiratory system, but that lives its entire life under water. To breathe oxygen in the gas form, it constructs itself a bell of air under water by accumulating bubbles that it pulls from the water surface, thanks to its superhydrophobic abdomen. We are interested in the coupling of the superhydrophobic properties of its abdomen and the dynamic of the air cavities pulled by the spider when it leaves an air/water interface.

We also design new sensitive and active water repelling materials, inspired by living superhydrophobic surfaces in nature. It is now well established that the rugosity of a surface plays a crucial role in its wetting properties. The goal is therefore to tune a generally fixed rugosity. A way to do so, is to make the textures with a material that we can modify the mechanical properties of, for example its elasticity. To take it a step further, it is an interesting challenge to create surfaces of which one can modify the structure of the textures by applying external stimuli, so as to tune their wetting properties. Finally, we show that the behavior of a non-wetting drop on such surfaces can depend on its rheological properties, and especially viscosity.

Key words : superhydrophobicity, biomimeticism, air entrainment, thermo-sensitivity, elasto-capillarity, viscous impregnation.